

ISSN 0494-7304
0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII
ВЫП. 4(80)
Декабрь 1985

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXII
ВЫП. 4(80)
Декабрь 1985

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXII. Вып. 4(80). Декабрь 1985.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 25.02.1986.

МВ ОI686.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 6,05.

Учетно-издательских листов 5,44. Печатных листов 6,5.

Тираж 400.

Заказ № 169.

Цена 80 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника.
3. Математические символы, напр. \log , \max , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском, поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);

СОДЕРЖАНИЕ

В.Я. Ф а й н, Л.Я. К л и о т. О корреляции частот поглощения замещенных 9,10-антрахинона б -константами.	409
Г.Д. Т и ц к и й, М.К. Т у р о в с к а я. Количественный учет совместного влияния структуры реагентов и катализатора в реакциях бензоилирования ароматических аминов, катализируемых органическими основаниями.	423
В.В. С и н ё в, Ю.Е. И в а н о в. Влияние ионной силы на кинетику взаимодействия триарилметилкатионов с сульфит-анионом в водных растворах.	437
Ю.Е. И в а н о в, В.В. С и н ё в. Влияние диэлектрической проницаемости на кинетику взаимодействия триарилметилкатионов с сульфит-анионом в системе растворителей вода - диоксан.	446
Г.Ф. Д в о р к о, Н.Ю. Е в т у ш е н к о, Э.А. П о н о м а р е в а. Определение нуклеофильного эффекта растворителя в реакциях сольволиза.	451
Р.А. В а й т к у с, Г.И. Д е н и с, О.К. А д о м е н е н е. Кинетика элиминирования 3-арилоксипропионитрилов.	456
А. Т у у л м е т с, М. Х ы р а к, Э. А а р е с и л ь д, К. С а р в. Влияние малых добавок органических оснований на кинетику образования реактива Гриньяра в толуоле.	462
М.М. К а р е л ь с о н. Неидеальность растворов сильных электролитов.	469
В.О. П и х л, А.Э. П и х л, М.Х. М и й л ь. Комплекс регистрации и обработки данных для устройства установленной струи.	493
А.Э. П и х л, В.О. П и х л. Исследование кинетики ионизации нитроалканов. X. Фенилнитрометан и фенилнитрометан-d ₂ в смесях диметилформамид - вода. .	498

О КОРРЕЛЯЦИИ ЧАСТОТ ПОГЛОЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 9,10-АНТРАХИНОНА
 δ - КОНСТАНТАМИ

В.Я.Файн, Л.Я.Клиот

Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт органических полупродуктов и красителей
/НИОПиК/, г. Москва

Поступило 12 ноября 1984 г.

Установлено, что величины $\nu_{\text{макс}} \pi 1\pi^*$ -полосы поглощения 2-монозамещенных 9,10-антрахинона линейно зависят от δ_{H}^+ -констант заместителей, однако кислород- и азотсодержащие замещенные образуют разные изоструктурные серии. Для I-изомеров эти закономерности осложнены образованием внутримолекулярных водородных связей. Высказано предположение, что величины δ -констант зависят от природы растворителя. Поскольку δ_{H}^+ -константы протонодонорных заместителей содержат вклад взаимодействия с протонаакцепторными растворителями, в среде которых они измерены, их использование в нейтральном растворителе приводит к дальнейшему дроблению серий. Положение длинноволновых π, π^* -полос поглощения 2-галоид- и -алкилантрахинонов коррелируется с δ^* -константами отдельно для каждой серии.

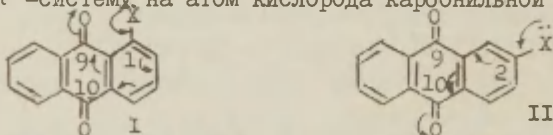
Найдены уравнения, демонстрирующие связь спектроскопических δ^A -констант с δ_{H}^+ - или δ^* -константами, различную для разных серий замещенных антрахинона.

Производные 9,10-антрахинона широко распространены в природе и находят всё возрастающее применение в качестве синтетических красителей, пигментов, люминофоров, биологически активных веществ и мн.др.¹ Поэтому исследованию электронных спект-

ров поглощения этого класса соединений уделяется большое внимание / см., например^{2/}.

Ранее одним из нас было установлено^{3,4}, что величины $\nu_{\text{макс}}$ длинноволновых полос поглощения монозамещённых 9,10-антрахинона не удаётся с достаточной точностью описать с помощью известных σ -констант заместителей. Между тем, многочисленные закономерности, найденные методом пропорционального отклика⁵⁻⁷, свидетельствуют об объективно существующей связи величин $\nu_{\text{макс}}$ производных антрахинона с их химической структурой. Это побудило нас вывести спектроскопические σ^A -константы для антрахинонового ряда, с помощью которых удалось показать закономерности влияния заместителей на положение длинноволновых полос поглощения дизамещённых антрахинона³. Новые экспериментальные данные позволили вернуться к рассмотрению связи $\nu_{\text{макс}}$ монозамещённых антрахинона с σ -константами заместителей.

Различные заместители по-разному влияют на электронный спектр поглощения антрахинона. Электроноакцепторные заместители, галоиды, алкилы и арилы смещают / чаще всего незначительно / длинноволновую π, π^* -полосу антрахинона. Введение заместителей X, содержащих гетероатом со свободной электронной парой / N, O, S и др. / , приводит к образованию в электронном спектре новой длинноволновой π, π^* -полосы и, следовательно, к значительному углублению цвета соединений. Согласно квантово-химическим данным / см., например⁸ / , основной вклад в I-й электронный переход, соответствующий π, π^* -полосе поглощения, принадлежит внутримолекулярному переносу заряда от гетероатома заместителя через антрахионовую π -систему на атом кислорода карбонильной группы:



Подобное перераспределение электронной плотности при возбуждении молекулы в значительной степени аналогично электронному переносу, происходящему в переходном состоянии химической реакции^{9,10}. По-видимому, именно это обстоятельство

явилось причиной многочисленных удачных корреляций величин $\nu_{\text{макс}}$ различных органических соединений с σ -константами заместителей / см., например⁹ /, несмотря на то, что под действием света возбуждается молекула в целом и в ней нельзя выделить реакционный центр и влияющий на него заместитель.

Известно^{11,12}, что положение $\pi 1X^*$ -полосы поглощения NHR - замещённых антрахинонов изменяется пропорционально потенциалам ионизации соответствующих аминов CH_3NHR . Из этого следует, что величины $\nu_{\text{макс}}$ NHR -антрахинонов зависят от электронодонорной силы NHR -группы. Было высказано предположение¹², что это относится и к другим электронодонорным заместителям. По своей химической структуре монозамещённые антрахинона I и II аналогичны дизамещённым бензола с фиксированной электроакцепторной CO-группой и варьируемым электронодонорным заместителем X. В бензольном ряду для таких серий показано^{9,13} наличие корреляции $\nu_{\text{макс}}$ с электрофильными σ_p^+ -константами Брауна-Окамото. Для 2-замещённых антрахинона зависимость $\nu_{\text{макс}}$ от σ_p^+ -констант была найдена⁴ с коэффициентом корреляции 0,96.

Новые измерения позволили нам установить, что 2-замещённые антрахинона, содержащие заместители с различными гетероатомами, не образуют единой изоструктурной серии. Как видно из рис. I, азот- и кислородсодержащие заместители принадлежат к различным сериям. Это хорошо согласуется с данными¹⁴, в соответствии с которыми закономерности смещения длинноволновых полос поглощения OR- и NR_{21} -замещённых антрахинона под влиянием растворителя по сравнению с измеренными в гексане проявляются в виде двух различных прямых.

Зависимость $\nu_{\text{макс}}$ от σ_p^+ -констант может быть выражена следующими уравнениями.

Для 2-OR-замещённых:

$$\nu_{\text{макс}} = (3410 \pm 730) \sigma_p^+ + (29800 \pm 550) \text{ см}^{-1} \quad (\text{I})$$

Количество заместителей $n=4$, коэффициент корреляции

$r = 0,997$, среднеквадратичное отклонение от линии регрессии $\text{SD} = 50 \text{ см}^{-1}$.

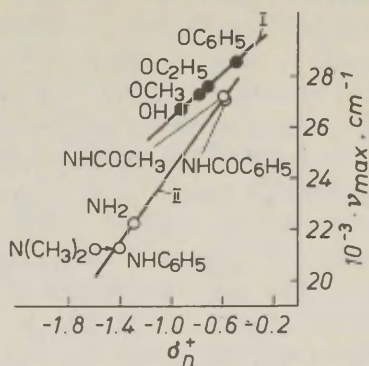


Рис. 1. Корреляция $\nu_{\text{макс}} \pi, \lambda^*$ -полосы 2-замещённых антрахинона /в этаноле/ с σ_n^+ -константами заместителей.

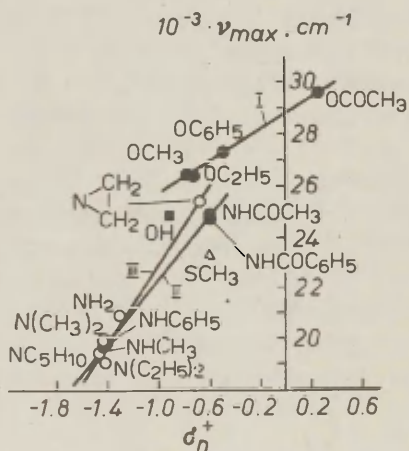


Рис. 2. Корреляция $\nu_{\text{макс}} \pi, \lambda^*$ -полосы 1-замещённых антрахинона /в этаноле/ с σ_n^+ -константами заместителей.

Для 2-NR₂-замещённых:

$$\nu_{\text{макс}} = (7040 \pm 470) \sigma_{\text{H}}^+ + (31200 \pm 540) \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

$n = 4$, $r = 0,999$, $SD = 130 \text{ см}^{-1}$

Ограниченность круга известных σ_{H}^+ -констант не позволяет увеличить надёжность найденных закономерностей и проиллюстрировать их для серосодержащих заместителей. Использование σ_{H}^- -констант Гаммета ухудшает корреляции, особенно для OR-замещённых.

Абсолютная величина σ_{H}^+ -константы для диметиламиногруппы /-I,7/, существенно отличающаяся от таковой для диэтиламиногруппы /-I,42/, по-видимому, является завышенной. Расчёт по уравнению (2) для N(CH₃) дал величину $\sigma_{\text{H}}^+ = -I,42$. Уравнения (1) и (2) позволили также рассчитать неизвестные величины σ_{H}^+ -констант для ацетокси- /+0,22/, метиламино- /-I,44/, пиперидино- /-I,47/ и этилениминогрупп /-0,7I/.

Применение для I-замещённых антрахинона пара-, а не мета-констант оправдано тем, что, как следует из формулы I, заместитель X сопряжён с карбонильной группой в положении 9; такое сопряжение не может описываться мета-константами.

Зависимость положения ν_{H}^+ -полосы I-замещённых антрахинона от σ_{H}^+ -констант заместителей, показанная с использованием вычисленных по уравнениям (2) и (3) величин σ_{H}^+ , осложнена образованием внутримолекулярной водородной связи /ВВС/ водородосодержащих заместителей с атомом кислорода ближайшей карбонильной группы. Как видно из рис. 2, апротонные OR-заместители образуют прямую I:

$$\nu_{\text{макс}} = (3260 \pm 790) \sigma_{\text{H}}^+ + (28810 \pm 470) \text{ см}^{-1} \quad (3)$$

$n = 4$, $r = 0,997$, $SD = 150 \text{ см}^{-1}$

Точка для I-оксиантрахинона закономерно отклоняется от прямой I в сторону меньших частот.

Апротонные NR₂- и водородсодержащие NHR-заместители, вероятно, образуют две различные прямые - II и III, однако это различие удаётся надёжно проиллюстрировать только отклонением от прямой II точки для этилениминогруппы. Точки для диалкиламиногрупп ложатся на прямую II, описываемую уравнением:

$$\nu_{\text{макс}} = (6130 \pm 770) \sigma_{\text{H}}^{+} + (28450 \pm 960) \text{ см}^{-1} \quad (4)$$

$$n = 8, \quad r = 0,992, \quad SD = 310 \text{ см}^{-1}$$

Это хорошо согласуется с наблюдением¹⁵ о том, что bathochromный сдвиг π, π^{*} -полосы, связанный с введением метила в NHCH_3 -группу, компенсирует гипсохромный сдвиг вследствие разрыва ВВС, а также с нашими данными⁵ о незначительном влиянии ВВС на величины $\nu_{\text{макс}}$ ряда /алкил, арил/-аминоантрахинонов.

Точка для серосодержащего заместителя SCH_3 к рассмотренным сериям не принадлежит.

Известно /см., например^{16,17}/, что величины физико-химических параметров органических соединений зависят от природы растворителя, в котором они измерены. При этом различают неспецифическое / в основном, диполь-дипольное/ взаимодействие растворённого вещества с растворителем и специфические взаимодействия с образованием межмолекулярных водородных связей /МВС/ двух типов: 1/ между протонодонорным растворённым веществом и протоноакцепторным растворителем и 2/ между протонодонорным растворителем и протоноакцепторным растворённым веществом. Поэтому при использовании σ -констант для протонодонорных и протоноакцепторных заместителей следует учитывать природу растворителей, в которых выведены эти константы и измерен изучаемый физико-химический параметр. В связи с этим в ряде работ применяли две серии спектроскопических констант, например, для растворов в этаноле и гептане¹⁸ или для воды и неполярных растворителей¹³. Большинство σ_{H}^{+} -констант Брауна-Окамото выведено из констант скорости сольволиза замещённых кумилхлоридов в 90%-ном водном ацетоне; для некоторых заместителей использованы другие реакции, например, протолиз арилтриметилсиланов хлорной кислотой в 72%-ном водном метаноле¹⁹. Следовательно в их величинах учтён вклад взаимодействия протонодонорных заместителей с протоноакцепторным растворителем. Отсюда оправдано их использование для физико-химических параметров, измеренных в протоноакцепторных растворителях. На рис. 1 и 2 σ_{H}^{+} -константам противопоставлены величины $\nu_{\text{макс}}$, измеренные в этаноле - амфипротонном растворителе, проявляющем как протоноакцепторные, так и про-

тонодонорные свойства. В работе²⁰ нами показано, что преобладающий вклад в специфическое взаимодействие окси- и амино-антрахинонов со спиртами вносит МВС, образующаяся за счёт протонодонорного заместителя в антрахиноне и протоноакцепторного атома кислорода спирта. Это обстоятельство объясняет возможность использования σ_n^+ -констант для сопоставления с величинами $\nu_{\text{макс}}$, измеренными в этаноле или другом спирте. Если противопоставлять σ_n^+ -константам величины $\nu_{\text{макс}}$, измеренные в нейтральном растворителе, то каждая серия соединений может разделиться на две в зависимости от наличия или отсутствия в заместителе активного атома водорода, способного к образованию МВС с протоноакцепторным растворителем.

Например, $\nu_{\text{макс}}$ 2-OR-замещённых антрахинона, измеренные в гексане, коррелируются с σ_n^+ -константами /рис.3/ :

$$\nu_{\text{макс}} = (3620 \pm 1380) \sigma_n^+ + (30700 \pm 820) \text{ см}^{-1} \quad (5)$$

$n = 4, \quad r = 0,992, \quad \text{SD} = 260 \text{ см}^{-1}$

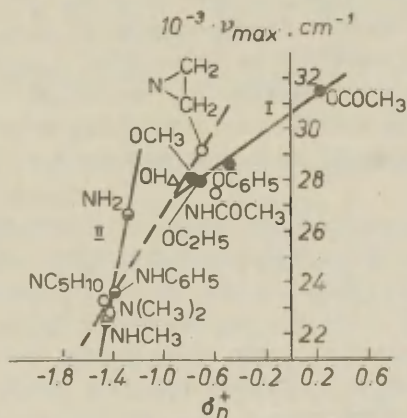


Рис. 3. Корреляция $\nu_{\text{макс}}$ $11,11'$ -полосы 2-замещённых антрахинона /в гексане/ с σ_n^+ -константами заместителей. Точка для 2-оксиантрахинона закономерно отклоняется от прямой I в сторону больших частот.

Для 2-NHR-замещённых найдено уравнение:

$$\nu_{\text{макс}} = (30920 \pm 5850) \sigma_n^+ + (66840 \pm 8140) \text{ см}^{-1} \quad (6)$$

$$n = 4, \quad r = 0,998, \quad \text{SD} = 150 \text{ см}^{-1}$$

2-NR₂ -замещённые, по-видимому, образуют отдельную прямую. Во всяком случае, точки для пиперидино- и, особенно, этилен-иминогруппы заметно отклоняются от прямой II.

Ациламиногруппы также не принадлежат к изоструктурной серии II. Не исключено, что это может быть связано с конкуренцией во взаимодействии электронной пары атома азота с двумя карбонильными группами - антрахиноновой и ацильной.

Коппелем и Пальмом¹⁷, а также Камлетом и Тафтом¹⁶ предложены многопараметровые уравнения, количественно описывающие влияние растворителей на различные физико-химические параметры соединений. Нами показана²⁰ применимость этих уравнений для $\nu_{\text{макс}} \text{ ПП}^*$ -полос поглощения производных антрахинона с кислород- и азотсодержащими заместителями. Это даёт основание предположить, что σ -константы, характеризующие донорно-акцепторные свойства заместителей, зависят от природы растворителя подобно физико-химическим параметрам соединений, и что эта зависимость также может быть количественно охарактеризована уравнениями Коппеля-Пальма и Камлета-Тафта. К сожалению, отсутствие соответствующих экспериментальных данных не позволяет проверить высказанное предположение.

Смещение длинноволновой ПП^* -полосы поглощения антрахинона под влиянием электроноакцепторных заместителей, галоидов, алкилов и арилов происходит вследствие их взаимодействия с П -электронной системой антрахинона. Природа этого взаимодействия, по-видимому, также различна для разных заместителей, вследствие чего они не составляют изоструктурной серии с единой зависимостью $\nu_{\text{макс}}$ от σ -констант. Такую серию образуют лишь соединения с близкими по структуре заместителями, механизм взаимодействия которых с П -электронной антрахиноновой системой одинаков, например, галоиды или алкилы.

В работе⁵ одним из нас показано, что положение длинноволновой ПП^* -полосы 2-галоидантрахинонов в метаноле хорошо коррелируется с индукционными σ -константами / $r = 0,991$ /.

Т.к. галоиды не являются протонодонорными заместителями, в величинах $\sigma^{\text{ж}}$ -констант для них вклад МВС не отражён. Поэтому зависимость физико-химических параметров 2-галоидантрахинонов от $\sigma^{\text{ж}}$ -констант должна проявляться в любых растворителях. В гексане длинноволновая $\pi\pi^*$ -полоса поглощения 2-галоидантрахинонов имеет тонкую структуру – максимум и перегиб в области меньших частот. Для каждого из них превосходно соблюдается зависимость от $\sigma^{\text{ж}}$ -констант:

$$\nu_{\text{макс}} = (1357 \pm 503)\sigma^{\text{ж}} + (27070 \pm 1400) \text{ см}^{-1} \quad (7^a)$$

$$n = 4, \quad r = 0,993, \quad SD = 61 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{макс}} = (2235 \pm 235)\sigma^{\text{ж}} + (23070 \pm 6490) \text{ см}^{-1} \quad (7^b)$$

$$n = 4, \quad r = 0,997, \quad SD = 96 \text{ см}^{-1}$$

У 1-галоидантрахинонов рассматриваемая зависимость осложнена пространственными препятствиями. Для величин, измеренных в метаноле, она соблюдается⁵ с невысоким коэффициентом корреляции 0,931; в гексане соблюдается криволинейная зависимость.

Для $\nu_{\text{макс}}$ 2-алкил- и -фенилантрахинонов, измеренных в этаноле, найдена зависимость:

$$\nu_{\text{макс}} = (30320 \pm 70) \text{ см}^{-1} - (934 \pm 225)\sigma^{\text{ж}} \quad (8)$$

$$n = 6, \quad r = 0,989, \quad SD = 50 \text{ см}^{-1}$$

Эти факты свидетельствуют о преимущественно индуктивном характере влияния галоидов и алкилов на π -электронную систему антрахинона. В то же время следует отметить, что зависимость величин $\nu_{\text{макс}}$ от $\sigma^{\text{ж}}$ -констант для 2-галоид- и 2-алкилантрахинонов проявляется в виде двух различных прямых, и точка, соответствующая длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосе незамещённого антрахинона, не принадлежит ни одной из них.

Таким образом, даже для монозамещённых антрахинона с заместителями в одном положении не существует единой зависимости величин $\nu_{\text{макс}}$ от σ -констант. Для ди- и полизамещённых она ещё сложнее, особенно при наличии в молекуле различного типа заместителей. С помощью σ -констант можно найти новые частные закономерности, связывающие величины $\nu_{\text{макс}}$

производных антрахинона с их химической структурой, можно установить чувствительность $\nu_{\text{макс}}$ к различным структурным изменениям, однако предсказательная способность таких закономерностей невелика вследствие большого количества изоструктурных серий и ограниченного количества известных σ_n^+ -констант. Всё это оправдывает использование спектроскопических σ^A -констант, эффективность которых для расчёта $\nu_{\text{макс}}$ антрахинонов существенно более высока. Вместе с тем, появляется возможность показать связь между спектроскопическими σ^A -константами и σ -константами и тем самым прояснить природу первых. Например, для кислород- и азотсодержащих электронодонорных заместителей σ^A -константы линейно связаны с σ_n^+ -константами. Для OR-замещённых антрахинона:

$$\sigma_{\alpha}^A = (0,324 \pm 0,027) \sigma_n^+ - (0,201 \pm 0,016) \quad (9)$$

$$n = 4, \quad r = 0,999, \quad SD = 0,005$$

$$\sigma_{\beta}^A = (0,334 \pm 0,079) \sigma_n^+ - (0,102 \pm 0,053) \quad (10)$$

$$n = 5, \quad r = 0,992, \quad SD = 0,022$$

Для 1-NHR-замещённых:

$$\sigma_{\alpha}^A = (0,585 \pm 0,084) \sigma_n^+ - (0,257 \pm 0,095) \quad (11)$$

$$n = 5, \quad r = 0,997, \quad SD = 0,023$$

Для 1-NR₂-замещённых:

$$\sigma_{\alpha}^A = (0,806 \pm 0,158) \sigma_n^+ \quad (12)$$

$$n = 4, \quad r = 0,998, \quad SD = 0,023$$

Для 2-NHR- и -NR₂-замещённых:

$$\sigma_{\beta}^A = (0,707 \pm 0,068) \sigma_n^+ \quad (13)$$

$$n = 9, \quad r = 0,994, \quad SD = 0,032$$

где R = H / кроме I-OH-антрахинона / , арил, ацил.

Аналогично можно продемонстрировать связь σ^A -констант галоидов или алкилов с σ^{H} -константами, например, для I-галойдантрахинонов:

$$\sigma_{\alpha}^A = (0,117 \pm 0,104) \sigma^{\text{H}} - (0,431 \pm 0,291) \quad (14)$$

$$n = 4, \quad r = 0,960, \quad SD = 0,013$$

Экспериментальная часть

Величины $\nu_{\text{макс}}$ производных антрахинона приведены в таблице. Величины, не сопровождающиеся ссылкой на литературный источник, измерены нами. Вещества и растворители получены и очищены известными способами. Максимум поглощения 2-ацетиламиноантрахинона в гексане измерить не удалось вследствие очень плохой растворимости, поэтому использована величина, измеренная в CCl_4 . Величины $\nu_{\text{макс}}$ в этаноле I- и 2-ацетокси-, 2-анилино- и 2-бензоиламиноантрахинонов скорректированы, исходя из значений в метаноле² по эмпирическому уравнению¹⁴, связывающему $\nu_{\text{макс}}$ производных антрахинона, измеренные в метаноле и этаноле. Аналогично по данным в этаноле получены значения $\nu_{\text{макс}}$ в гексане для 2-метиламино- и 2-этиленаминоантрахинонов.

Величины σ_D^+ -констант взяты из¹⁹, σ^* -констант -из²¹. Расчёты выполнены с надёжностью 0,95 на ЭВМ "Мир" при участии Т.А. Косачёвой, которой авторы выражают свою благодарность.

Таблица

Величины $\nu_{\text{макс}}$ монозамещённых антрахинона

Заместитель	I-Замещённые в этаноле		2-Замещённые			
	10^{-3} см^{-1}	макс	Лите- рату- ра	10^{-3} см^{-1}	макс	Лите- рату- ра
1	2	3	4	5	6	7
ОН	24,81	2	26,67	20	28,17	20
OCH_3	26,32	20	27,10	2	28,13	2
OC_2H_5	26,32	2	27,40	2	28,01	2
OC_6H_5	27,32	22	28,09	22	28,65	14
OCOCCH_3	29,50		30,54		31,57	

Таблица /продолжение/

I	2	3	4	5	6	7
NH_2	20,92	20	22,12	2	26,67	
NHCH_3	19,68		21,05	25	22,45	
NHC_6H_5	19,80	2	21,25		23,58	2
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	19,82	2	21,23	2	22,78	2
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	19,16	2	-	-	-	-
NC_5H_{10}	19,61	23	20,88		23,13	
$\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	25,32	2	26,18	2	29,13	
NHCOCH_3	24,81		27,10		27,55	
NHCOC_6H_5	24,69	3	26,84		-	-
SCH_3	23,26	22	-	-	-	-
F	30,62; 29,59	2*)	-	-	31,25; 29,85	2
Cl	29,94; 28,65	2*)	-	-	31,06; 29,67	2
Br	29,85; 28,41	2*)	-	-	30,77	- 2
I	29,76; 27,93	2*)	-	-	30,30; 28,33	2
CH_3	-	-	30,30	2	-	-
C_2H_5	-	-	30,49	2	-	-
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-	-	30,44	2	-	-
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	-	30,58	24	-	-
C_5H_{11}	-	-	30,49	24	-	-
C_6H_5	-	-	29,76	2	-	-

*)

в гексане

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.В.Горелик. Химия антрахинонов и их производных. "Химия", М., 1983.
2. В.Я.Файн. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных. "Химия", Л., 1970.

3. В.Я. Файн, Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 10, вып. 4(38), 945(1973).
4. В.Я. Файн, Анилино-красочн. промышл., НИИТЭХИМ, №2, 13 (1974).
5. В.Я. Файн, Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 5, вып. 3(17), 735(1968).
6. В.Я. Файн, Анилино-красочн. промышл., НИИТЭХИМ, №4, 24, 31, 37(1972).
7. В.Я. Файн, ЖТС, 16, 553, 742(1972).
8. М. Nepřaž, J. Fabian, M. Titz, B. Gaš, Collect. Czech. Chem. Commun., 47, No 10, 2562(1982).
9. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского ун-та, 1966.
10. Б.И. Степанов, Изв. АН БССР, сер. физ-мат. н., №3, 63 (1972).
11. Z. Yoshida, F. Takabayashi, Tetrahedron, 24, 933(1968).
12. Y. Kogo, H. Kukuchi, M. Matsuoka, T. Kitao, J. Soc. Dyers and Colour, 26, No 9, 475(1980).
13. И.Л. Багал, Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 5, вып. 2(16), 402(1968).
14. В.Я. Файн, Н.Н. Кувшинова, Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 10, вып. 1(35), 129(1973).
15. Н.А. Щеглова, Д.Н. Шигорин, Н.С. Докунихин, ЖФХ, 42, 2724 (1968).
16. M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 13, 485(1981).
17. I.A. Koppel, V.A. Palm, in "Advances in Linear Free Energy Relationship", Plenum Press, London-New York, 1972, p. 203.
18. J.E. Bloor, D.B. Copley, Chem. and Ind.(London), 526(1960).
19. H.C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979(1958).
20. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов, Б.Е. Зайцев, Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 20, вып. 4(72), 459(1983).
21. Справочник химика. "Химия", М.-Л., 1964, т. 3, с.954-955.
22. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений, под ред. В.А. Коптюга, Новосибирск, вып. 16, 1978.

23. G.S. Egerton, N.E.N. Assaad, N.D. Uffindell, Chem. and Ind. (London), 1172(1967).
24. Н.А. Щеглова, Д.Н. Шигорин, Т.Н. Краснобаева, Н.С. Доку-
нихин, Л.В. Галицина, ЖФХ, 47, 774(1973).
25. Э.А. Чалых, В.Г. Ставинчук, в печати.

УДК 547:551.541.124/128

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЕТ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ
СТРУКТУРЫ РЕАГЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРА В
РЕАКЦИЯХ БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
АМИНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ОСНОВАНИЯМИ.

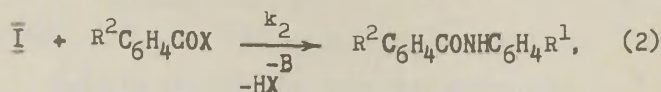
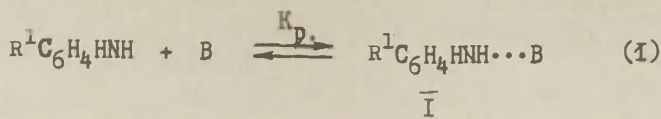
Г.Д.Тицкий, М.К.Туровская

Институт физико-органической химии и
углехимии АН УССР, г.Донецк, 340114

Поступило 31 июля 1985 г.

Исследовано совместное влияние структуры реагентов и основных катализаторов в реакциях ароил-хлоридов с ариламины. Каталитические константы скорости описываются многопараметровым корреляционным уравнением, оценивающим вклады индукционных эффектов заместителей в реагентах, протоноакцепторной способности основных катализаторов, а также их попарных возмущающих влияний. Для органических катализаторов, способных катализировать исследуемые реакции по основному и нуклеофильному механизмам катализа сопоставлены рассчитанные по полученному многопараметровому уравнению каталитические константы скорости с экспериментально найденными.

Реакции бензоилирования ариламинов в бензоле, в присутствии аммониевых солей и кислородсодержащих оснований протекают по основному механизму катализа в соответствии с единой схемой, включающей быстрое равновесие образования водородносвязанного комплекса (I) ариламина с катализатором и последующую его реакцию с субстратом:



где K_p (л·моль⁻¹) и k_2 (л·моль⁻¹·с⁻¹) – соответственно, константа равновесия образования Н-комплекса и константа скорости реакции его с субстратом, произведение которых ($K_p \cdot k_2$) равно ² каталитической константе скорости k_B (л²·моль⁻²·с⁻¹).

Исследуемый каталитический процесс может протекать в стационарных условиях образования комплекса (\bar{I}) и в условиях его накопления, что определяется структурой и концентрационными соотношениями компонентов, образующих Н-комплекс ^{2,3}.

В предыдущих работах нами показано наличие частных линейных корреляционных зависимостей, описывающих связь каталитических констант скорости со структурой реагентов ^{3,4} и структурой органического основания ⁵.

С целью количественной систематизации полученных результатов на основании принципа полилинейности ППШ ⁶ исследовано совместное влияние структурных эффектов реагентов и катализаторов на каталитические константы скорости. В качестве характеристик структурных изменений в субстрате и нуклеофиле избраны индукционные постоянные заместителей соответственно σ_{R1} и σ_{R2} , а катализатора – значения pK_{HB} , численно равные логарифму константы ассоциации стандартного протонодонора 4-фторфенола с основаниями (В) в четыреххлористом углероде при 25°C.

Результаты и обсуждение.

В табл. I приведены каталитические константы скорости реакций замещенных в ядре бензоилхлоридов с ариламинами в присутствии ряда органических оснований в бензоле при 25°C.

Таблица 1

Каталитические константы скорости (k_v) реакций замещенных ароилхлоридов с ариламины в присутствии органических оснований (В) в бензоле при 25°C.

№ п.п.	Катализатор (В)	$pK_{HВ}$	k_v (л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹)	Нуклеофил		Субстрат	
				R ¹	$\Sigma \sigma_{R^1}^o$	R ²	$\sigma_{R^2}^o$
I	2	3	4	5	6	7	8
I	Тетрабутиламмоний хлорид	3.60 ⁸	580 ⁴	H	0.0	H	0.0
2	"	"	210 ^I	3-Cl	0.37	H	0.0
3	"	"	260 ³	3-NO ₂	0.70	H	0.0
4	"	"	76 ³	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	0.96	H	0.0
5	"	"	72 ³	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	H	0.0
6	"	"	70 ³	3,5-(NO ₂) ₂ -4-Cl	1.63	H	0.0
7	"	"	1570 ⁴	3-NO ₂	0.70	3-Cl	0.37
8	"	"	1100 ⁴	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	0.96	3-Cl	0.37
9	"	"	600 ⁴	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	3-Cl	0.37
10	"	"	620 ⁴	3,5-(NO ₂) ₂ -4-Cl	1.63	3-Cl	0.37
11	"	"	47500 ⁴	3-NO ₂	0.70	3-NO ₂	0.70
12	"	"	25500 ⁴	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	0.96	3-NO ₂	0.70
13	"	"	12300 ⁴	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	3-NO ₂	0.70
14	"	"	20100 ⁴	3,5-(NO ₂) ₂ -4-Cl	1.63	3-NO ₂	0.70

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
15	Тетрабутиламмоний бромид	3.27 ⁹	340 ⁵	H	0.0	H	0.0
16	"	"	160 ⁵	3-Cl	0.37	H	0.0
17	"	"	86 ⁵	3-NO ₂	0.70	H	0.0
18	"	"	21 ⁵	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	H	0.0
19	"	"	14.3	3,5-(NO ₂) ₂ -4-Cl	1.63	H	0.0
20	Тетрабутиламмоний иодид	2.52 ^a	6.8 ⁵	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	H	0.0
21	Тетрагидрофуран	1.26 ¹⁰	0.00022 ⁵	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	H	0.0
22	Ацетон	1.18 ¹⁰	0.38 ⁶	H	0.0	H	0.0
23	"	"	0.035 ¹¹	3-Cl	0.37	H	0.0
24	"	"	0.00026 ⁵	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	H	0.0
25	Диоксан	0.71 ⁹	0.008 ¹²	3-Cl	0.37	H	0.0
26	"	"	0.00048	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	0.96	H	0.0
27	"	"	0.000017 ⁵	3,5-(NO ₂) ₂	1.40	H	0.0
28	"	"	0.0000095	3,5-(NO ₂) ₂ -4-Cl	1.63	3-Cl	0.37
29	"	"	0.59	H	0.0	3-Cl	0.37
30	"	"	6.8	H	0.0	3-NO ₂	0.70
31	Бензол	-0.29 ¹³	0.000028 ⁷	3-NO ₂	0.70	H	0.0
32	"	"	0.000058 ⁷	3-NO ₂	0.70	3-Cl	0.34
33	"	"	0.000072 ⁷	3-NO ₂	0.70	3-NO ₂	0.70

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
34	Бензол	-0.29	0.00017 ⁷	3-NO ₂	0.70	3,5-(NO ₂) ₂	1.40
35	"	"	0.00029	3-Cl	0.37	H	0.0
36	"	"	0.00073 ⁷	3-Cl	0.37	3-Cl	0.34
37	"	"	0.00034 ⁷	3-F	0.37	H	0.0
38	"	"	0.00076 ⁷	3-F	0.37	3-Cl	0.34
39	"	"	0.0016 ⁷	3-F	0.37	3-NO ₂	0.70
40	"	"	0.0053 ⁷	3-F	0.37	3,5-(NO ₂) ₂	1.40
41	"	"	0.0061 ⁷	H	0.0	H	0.0
42	"	"	0.016 ⁷	H	0.0	3-Cl	0.34
43	"	"	0.041 ⁷	H	0.0	3-NO ₂	0.70
44	"	"	0.16 ⁷	H	0.0	3,5-(NO ₂) ₂	1.40
45	"	"	0.011 ⁷	3-CH ₃	-0.07	H	0.0
46	"	"	0.035 ⁷	3-CH ₃	-0.07	3-Cl	0.34
47	"	"	0.071 ⁷	3-CH ₃	-0.07	3-NO ₂	0.70
48	"	"	0.38 ⁷	3-CH ₃	-0.07	3,5-(NO ₂) ₂	1.40
49	"	"	0.0000047 ⁷	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	0.96	H	0.0

Примечание ^a Взято для тетрагептиламмоний иодида ⁸. ^o Рассчитано по данным работы ¹¹.

Здесь также приведены величины k_B для бензола, рассчитанные из данных реакций ароилхлоридов с ариламинами в бензоле ⁷, бимолекулярные константы скорости реакции (k_0) которых в бензоле, как электронодонорном растворителе (в нашем случае бензол выступает протонакцептором в равновесии (I)), описываются выражением (3) ⁵:

$$k_0 = k + k_{B(б)} m(б) \quad (3)$$

где k (л·моль⁻¹·с⁻¹) – бимолекулярная константа скорости ацилирования в растворителе с диэлектрической постоянной равной бензолу и не проявляющему специфической сольватации, $k_{B(б)}$ (л²·моль⁻²·с⁻¹) – каталитическая константа скорости третьего порядка, характеризующая поток, обусловленный катализом молекулами бензола, $m(б)$ (моль·л⁻¹) – число молей бензола в одном литре. С учетом $k_0 \gg k$ (ср. I⁴) были вычислены k_B , которые и внесены в табл. I.

Введение электроноакцепторных заместителей в субстрат увеличивает (№ I-6), а в нуклеофил – уменьшает (№ 5,9,13) каталитическую константу скорости. С уменьшением pK_{HB} катализатора величины k_B уменьшаются (№ I,15,22,41).

Учитывая характер изменения каталитических констант от структуры участников каталитического процесса и принимая во внимание ППЛ, зависимость каталитической константы скорости от структуры реагентов и катализатора можно представить в виде многопараметрового уравнения (4):

$$\lg k_{B(R^1, R^2, pK_{HB})} = \lg k_{B(0,0,0)} + \rho_1^0 \sum \sigma_{R^1}^0 + \rho_2^0 \sigma_{R^2}^0 + \alpha pK_{HB} + \\ + \lambda \sum \sigma_{R^1}^0 \sigma_{R^2}^0 + m \sum \sigma_{R^1}^0 pK_{HB} + q \sigma_{R^2}^0 pK_{HB} + n \sum \sigma_{R^1}^0 \sigma_{R^2}^0 pK_{HB} \quad (4)$$

В уравнении (4) $\lg k_{B(0,0,0)}$ – каталитическая константа скорости стандартной реакции бензоилхлорида с анилином в присутствии основания с pK_{HB} равным нулю; ρ_1^0 и ρ_2^0 – постоянные чувствительности стандартных реакционных серий (соответственно реакции бензоилхлорида с ариламинами и анилина с ароилхлоридами в присутствии основания, pK_{HB} которого равно нулю); коэффициент λ при pK_{HB} – чувствительность стандартной реакции бензоилхлорида с анилином, катализируемой

рядом оснований, к образованию Н-связи в исследуемом каталитическом процессе; d , m , q и n — перекрестные члены, учитывающие взаимное влияние соответствующих парных и тройных параметров. Данные табл. I обработаны по уравнению (4), и оказалось, что коэффициент n статистически незначим. Окончательно получено численное уравнение (5).

$$\lg k_{B(R^1, R^2, pK_{HB})} = -1,86 - (3,10 \pm 0,20) \sum \hat{\sigma}_{R^1}^{\circ} + \\ + (1,40 \pm 0,20) \hat{\sigma}_{R^2}^{\circ} + (1,26 \pm 0,08) pK_{HB} - (0,77 \pm 0,38) \sum \hat{\sigma}_{R^1 R^2}^{\circ} + \\ + (0,73 \pm 0,08) \sum \hat{\sigma}_{R^1}^{\circ} pK_{HB} + (0,73 \pm 0,12) \hat{\sigma}_{R^2}^{\circ} pK_{HB} \quad (5) \\ (s_0 = 0,21, R = 0,998, N = 49)$$

Статистические показатели уравнения (5) свидетельствуют о его надежности. Значения коэффициентов $\hat{\sigma}_1^{\circ}$ и $\hat{\sigma}_2^{\circ}$ практически совпадают с таковыми найденными для реакции ароилхлоридов с ариламинами в бензоле ¹³. Величина ρ равная 1,26 согласуется со значением найденным для каталитической реакции бензоилхлорида с анилином в присутствии различных органических оснований (ср. ⁵). Подтверждением корректности полученного уравнения являются также и данные табл. 2, иллюстрирующие удовлетворительное соответствие параметров чувствительности для частных каталитических реакций, рассчитанных по уравнению (5) и экспериментально найденных ранее.

Уравнение (5) позволяет рассчитать ⁶ значения изопараметрических констант заместителей в молекулах реагентов $\hat{\sigma}_{R^1}^{\circ}$ и $\hat{\sigma}_{R^2}^{\circ}$ и изопараметрические значения pK_{HB} оснований, а также соответствующие им изопараметрические значения каталитических констант скорости \hat{k}_B . Эти величины приведены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что при соответствующих стандартных (равных нулю) значениях параметров pK_{HB} , $\hat{\sigma}_{R^1}^{\circ}$ и $\hat{\sigma}_{R^2}^{\circ}$ парные им изопараметрические значения определяют критические значения каталитических констант скорости. Отсутствие чувствительности к изменению структуры одного из участников реакции реализуется при совместном нулевом значении одного из переменных параметров структуры и критическом значении другого. Так, изопараметрическое значение $\hat{k}_B = 3,2 \cdot 10^{-8}$

Таблица 2

Значения экспериментальных и вычисленных по уравнению (5) параметров ϱ_1^0 , ϱ_2^0 и \mathcal{L} реакций ароматических хлоридов с ариламинами в бензоле, катализируемых органическими основаниями.

№ п. п.	Структурные факторы реакционной серии		По уравнению (5)			Из эксперимента		
	Закрепленные	Переменные	ϱ_1^0	ϱ_2^0	\mathcal{L}	ϱ_1^0	ϱ_2^0	\mathcal{L}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$R^2 = H$; $B = (C_4H_9)_4N^+ \cdot Cl^-$	$R^1 = H, 3-Cl, 3-NO_2$, $3-NO_2-5-COOCH_3, 3,5-$ $(NO_2)_2, 3,5-(NO_2)_2-4-Cl$	$-0.47 \pm$ 0.03	-	-	-0.5^3	-	-
2	$R^2 = H$; $B = AC$	$R^1 = H, 2-Cl, 4-NO_2$	$-2.20 \pm$ 0.20	-	-	-2.3^8	-	-
3	$R^1 = 3,5-(NO_2)_2$; $B = (C_4H_9)_4N^+ \cdot Cl^-$	$R^2 = H, 3-Cl, 3-NO_2$	-	$4.0 \pm$ 0.3	-	-	3.3^4	-
4	$R^2 = H$; $R^1 = 3,5-(NO_2)_2$	$B = (C_4H_9)_4N^+ \cdot \bar{X}$ ($\bar{X} = Cl$, Br, TFA, AC, DO)	-	-	$2.3 \pm$ 0.2	-	-	2.3^5
5	$R^1 = 3-Cl$; $R^2 = H$	$B = (C_4H_9)_4N^+ \cdot \bar{X}$ ($\bar{X} = Cl$, Br, $C_6H_5COO^-$, ClO_4^- , $C_6H_5(NO_2)_3COO^-$), AC, DO	-	-	$1.5 \pm$ 0.2	-	-	1.6^5

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	$R^1=H; R^2=H$	$B=(C_4H_9)_4N^+\bar{X} (\bar{X}=Cl, Br), AC, DO$	-	-	1.3^{\pm} 0.1	-	-	1.2^5
7	$R^2=H; B=Бэл$	$R^1=3-CH_3, H, 3-F, 3-Cl, 3-NO_2$	-3.1^{\pm} 1.5	-	-	-3.4^7	-	-
8	$R^1=H; B=Бэл$	$R^2=H, 3-Cl, 3-NO_2, 4-NO_2, 3,5-(NO_2)_2$	-	1.4^{\pm} 0.7	-	-	1.04^7	

Примечание ^a Рассчитано по данным работы II. Сокращения: ТГФ - тетрагидрофуран, АЦ - ацетон, ДО - диоксан, Бэл - бензол

Таблица 3

Значения изопараметрических параметров уравнения (5)

k_B	\hat{p}_{NB}	$\hat{\sigma}_{R^1}^0$	$\hat{\sigma}_{R^2}^0$
$3.2 \cdot 10^{-8}$	0	1.82	-4.0
$3.1 \cdot 10^3$	4.25	-1.73	0
$5.2 \cdot 10^{-5}$	-1.92	0	-1.73

($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) (табл. 3) соизмеримо с таковым, равным $k_B = 1.7 \cdot 10^{-8}$ ($\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), рассчитанным по данным работы для реакции бензоилхлорида с 3,5-динитро-4-хлоранилином ($\hat{\sigma}_{R^1}^0 = 1.63$) в бензоле, как катализаторе (\hat{p}_{NB} бензола равно -0.29 ¹³). Совпадение указанных констант обусловлено близостью значений $\hat{\sigma}_{R^1}^0$ (равным 1.63) и \hat{p}_{NB} (равным -0.29) исследуемой реакции с соответствующими критическими значениями, найденными по уравнению (5) (табл. 3, $\hat{\sigma}_{R^1}^0 = 1.82$, $\hat{p}_{NB} = 0$). Реализация изопараметрической точки по структуре ариламина ранее показана ¹⁵ для реакции ароилбромидов с 3,5-динитроанилином ($\hat{\sigma}_{R^1}^0 = 1.4$). В этом случае отсутствует чувствительность к структуре ароилбромида. Экспериментальное достижение каталитической реакционной серии по изопараметрическим значениям катализатора ($\hat{p}_{NB} = -4.25$ и -1.9) и ароилхлоридов ($\hat{\sigma}_{R^2}^0 = -4.0$ и -1.73) выходит за границы возможного.

Таким образом, уравнение (5) позволяет систематизировать каталитическую активность основных органических катализаторов в реакциях ароилхлоридов с ариламины.

Принимая во внимание тот факт, что некоторые органические основания склонны образовывать с ароилгалогенидами высокореакционноспособные по отношению к ариламину ацилоние-

вые соли (нуклеофильный катализ) ^{18,19}, то нам представлялось интересным сравнить экспериментально найденные каталитические константы скорости (k_N) для типичных нуклеофильных катализаторов с рассчитанными для них каталитическими константами скорости (k_B) по уравнению (5). В табл.4 собраны экспериментально найденные каталитические константы скорости (k_N) для реакций бензоилхлорида с ариламинами в бензоле в присутствии органических оснований, а также рассчитанные по уравнению (5) величины k_B .

Каталитические константы скорости (k_N) для процессов, катализируемых 4-N,N-диметиламинопиридином и N-окисью пиридина существенно выше таковых (k_B), оцененных по уравнению (5), чего и следовало ожидать с учетом реализации этими основаниями нуклеофильного механизма катализа, как и предполагалось ранее ^{16,18}. Из сопоставления величин k_N и k_B для этих катализаторов (табл.4, № 2,5) в зависимости от структуры ариламина видно, что при переходе от анилина к слабоосновному 3,5-динитроанилину различие в сравниваемых величинах уменьшается. В случае реакций бензоилхлорида с 3-хлоранилином, катализируемый пиридином k_N в 2 раза больше k_B . Можно полагать, что процесс протекает равновероятно по двум соизмеримым потокам. Для каталитических реакций с участием 3,5-динитроанилина k_N практически равна k_B . В случае исследуемых каталитических реакций с участием анилина ($k_N \gg k_B$) преобладающим является нуклеофильный механизм катализа. Обнаруженное различие в величинах k_N и k_B для исследуемых реакций, катализируемых пиридином и N-окисью пиридина находится в согласии с природой основного и нуклеофильного механизмов катализа ²¹.

Практическое совпадение величин k_N и k_B для процессов катализируемых хинолином (табл.4, № 6) свидетельствует о его основном, а не нуклеофильном катализе, как это предполагалось ранее ¹⁶. Величины k_N и k_B для процессов, катализируемых диметилацетамидом и диметилсульфоксидом (табл.4, № 2,3) свидетельствует в пользу основного катализа.

Таблица 4

Экспериментальные k_N и рассчитанные k_B каталитические константы скорости реакций бензоилхлорида с ариламидами в бензоле при 25°C.

№ п.п.	К а т а л и з а т о р	pK_{H^+}	$R^I=H$		$R^I=3-Cl$		$R^I=3,5-(NO_2)_2$	
			k_N	k_B	k_N	k_B	k_N	k_B
1	4-N,N-Диметиламинопиридин	2.81	988	I7	10600	I6	0.11 ^a	0.07
2	N-Окись пиридина	2.76			98	I7		
3	Диметилсульфоксид	2.53			1.99	I8		
4	Диметилацетамид	2.38	8.78	I9	0.65	II	0.01 ^a	0.012
5	Пиридин	1.88			1.89	I9		
6	Хинолин	1.85			0.46	I6		

Примечание ^a Рассчитано по данным работ I2,20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, М.К.Кудырбаева, Докл. АН СССР, 233, №5, 907 (1977).
2. М.К.Туровская, Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, В.В.Замачи-ков, ЖОрХ, 18, вып.10, 2127 (1982).
3. Г.Д.Тицкий, М.К.Туровская, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 20, вып.7, 1459 (1984).
4. Г.Д.Тицкий, М.К.Туровская, ЖОрХ, (в печати).
5. Г.Д.Тицкий, М.К.Туровская, ЖОрХ, (в печати).
6. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций. Изд-во Химия, Л., 49, (1977).
7. Г.Д.Тицкий, И.В.Шпанько, Л.М.Литвиненко, В.М.Шулико, Реакц.способн.орг.соед., 8, вып.1 (27), 39 (1971).
8. J.B. Rullinda, Th. Zeegers-Huyskens, Adv. Mol. Relax. Processes, 14, 203 (1979).
9. J.B. Rullinda, Th. Zeegers-Huyskens, Bull. Soc. Chim. Belg., 84, No 3, 159 (1975).
10. R. Taft, D. Curka, J. Am. Chem. Soc., 91, No 17, 4794 (1969).
11. Л.В.Курицын. Изв.высш.учебн.завед. Химия и хим.технол., 18, №2, 193 (1975).
12. Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко ЖОХ, 40, 2680, (1970).
13. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Органические катализаторы и гомогенный катализ. Изд-во Наукова Думка, Киев, 120 (1981).
14. Н.К.Воробьев, Л.В.Курицын, Изв.высш.учебн.завед. Химия и хим.технол., №6, 591 (1963); №7, 34 (1964).
15. И.В.Шпанько, Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, М.А.Еремеев, Реакц.способн.орг.соед., 10, вып.1 (35), 187 (1973).
16. А.И.Кириченко, Л.М.Литвиненко, И.Н.Доценко, Н.Г.Котенко, Э.Никкельсен, В.Д.Берестецкая, Докл. АН СССР, 244, №5, 1125 (1979).
17. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, И.В.Шпанько, ЖОрХ, 7, вып.1, 107 (1971).
18. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, Докл. АН СССР, 177, №1, 127 (1967).

19. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Укр. хим. журн., 31, 67 (1965).
20. Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, И.В.Шпанько, ЖОрХ, 8, вып. I, 97 (1972).
21. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Механизмы действия органических катализаторов, Изд-во Наукова Думка, Киев, 68, 106 (1984).

УДК 547.632 : 541.127

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТРИАРИЛМЕТИЛКАТИОНОВ С СУЛЬФИТ-АНИОНОМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.В. Синёв, Ю.Е. Иванов

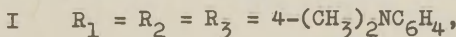
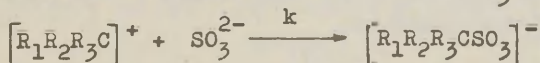
Ленинградский инженерно-экономический институт
им. П. Тольятти,

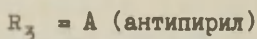
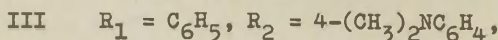
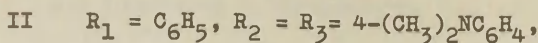
Кафедра химии и химической технологии, 191002 Ленинград,
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета,
Кафедра физической химии, 198013 Ленинград

Поступило 31 июля 1985 г.

С помощью спектрофотометрического метода изучена кинетика взаимодействия некоторых катионов триарилметанового ряда с сульфит-анионом в чистой воде и в присутствии нейтральных электролитов. Показано, что во всех случаях влияние ионной силы на кинетику исследуемого процесса подчиняется уравнению Бренстеда. Проведена оценка параметра нуклеофильности N^+ для системы сульфит-анион-вода.

Продолжая исследование вопроса об условиях применимости электростатической теории для количественного описания влияния среды на кинетику ионных реакций в растворе¹⁻⁴, мы изучили взаимодействие некоторых катионов триарилметанового ряда (I)---(III) с сульфит-анионом в чистой воде и в присутствии нейтральных электролитов (KCl и NaNO₃).





Спектрофотометрическое изучение кинетики исследуемого процесса проводилось при наличии значительного (более чем 100-кратного) избытка сульфита, что позволило рассматривать изучаемый процесс как необратимую реакцию первого порядка, и в присутствии щелочи (10^{-4} M NaOH) с целью подавления гидролиза сульфита натрия. Использование щелочных буферных растворов^{5, 8} нежелательно, поскольку компоненты последних могут взаимодействовать с исследуемыми объектами⁷. Предварительные исследования показали, что в условиях проведения кинетического эксперимента скоростью реакции катионов с анионом гидроксидов и водой можно пренебречь. Тогда в соответствии с представлениями электростатической теории^{8, 9}, наблюдаемую экспериментальную константу скорости реакции k_9 можно записать:

$$k_9 = k^0 c_{10} \frac{2AZ_A Z_B \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}}{1} \quad (1)$$

где k^0 -- константа скорости в бесконечно разбавленном растворе,

c -- концентрация сульфит-аниона, моль/л,

μ -- ионная сила раствора,

A -- параметр из теории Дебая-Хюккеля^{10, II},

Z_A, Z_B -- зарядности реагирующих ионов, $(Z_R Z_{SO_3^{2-}}) = -2$.

Если в растворе отсутствуют посторонние электролиты ($\mu = 3c$), то k_9 исследуемой реакции можно представить в виде сложной функции концентрации сульфита:

$$k_9 = k^0 c_{10} \frac{-2 \frac{\sqrt{3c}}{1 + \sqrt{3c}}}{1} \quad (2)$$

Изучив кинетику взаимодействия катиона (I) с сульфит-анионом при пяти различных концентрациях сульфида (H_2O , 296 K), мы получили линейную зависимость k_3 от параметра

$c \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{3c}}{1 + \sqrt{3c}}$ в исследуемом интервале C в полном соответствии с уравнением (2) (рис. I).

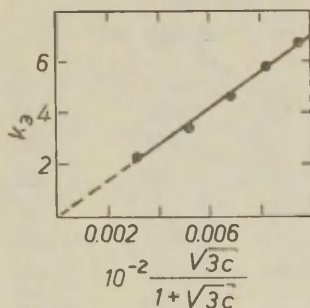


Рис. I. Влияние ионной силы (Na_2SO_3) на k_3 взаимодействия (I) с сульфит-анионом (296 K): $t_g \alpha = 712 \pm 33$; $b = 0,1 \pm 0,2$; $r = 0,997$.

Нами были определены значения k^0 взаимодействия катионов (I)–(III) с сульфит-анионом, которые составили (H_2O , 298 K): $0,79 \cdot 10^3$; $3,87 \cdot 10^3$; $1,22 \cdot 10^3$ л/моль·с, соответственно. Полученные значения находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными¹².

Изучив кинетику исследуемого процесса в присутствии солевых добавок (KCl и NaNO_3) (табл. I), мы установили, что увеличение ионной силы приводит к уменьшению указанных констант, как этого и следует ожидать на основании электростатической теории^{8, 9}. В полном соответствии с теорией Бренстеда-логарифмы констант скорости исследуемого процесса находятся в линейной зависимости от параметра ионной силы $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$ (рис. 2), причем угловые коэффициенты указанных зависимостей близки к произведению зарядностей реагирующих

ионов, а именно к -2 (табл. 2).

Таблица I

Зависимость констант скорости взаимодействия триарил-метилкатионов с сульфит-анионом от ионной силы (H_2O , 298 К).

Катион	$c \cdot 10^2$ моль/л	/соль/ ^a , моль/л	k c^{-1}	$k \cdot 10^{-3}$, л/моль с	μ	$\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$
I	0,5	-	2,44	0,488	0,015	0,109
	0,4	0,01	1,786	0,447	0,022	0,129
	1,0	-	3,86	0,386	0,030	0,148
	1,5	-	5,26	0,351	0,045	0,175
	1,2	0,02	4,06	0,338	0,056	0,191
	1,4	(0,04)	3,93	0,281	0,082	0,223
	1,4	(0,06)	3,60	0,257	0,102	0,242
II	0,5	-	12,62	2,52	0,015	0,109
	1,0	-	19,82	1,98	0,030	0,148
	1,5	-	23,60	1,57	0,045	0,175
	1,5	0,03	20,75	1,38	0,075	0,215
	1,5	(0,06)	18,61	1,24	0,105	0,245
	1,5	(0,12)	17,40	1,16	0,165	0,289
	1,5	(0,18)	16,02	1,07	0,225	0,321
III	0,5	-	3,93	0,783	0,015	0,109
	1,0	-	6,20	0,618	0,030	0,148
	1,5	-	7,76	0,515	0,045	0,175
	1,5	0,015	7,00	0,467	0,06	0,107
	1,5	(0,045)	6,01	0,401	0,09	0,231
	1,5	0,075	5,63	0,376	0,12	0,257
	1,5	(0,105)	4,80	0,320	0,15	0,279

^a KCl и $NaNO_3$ (в скобках).

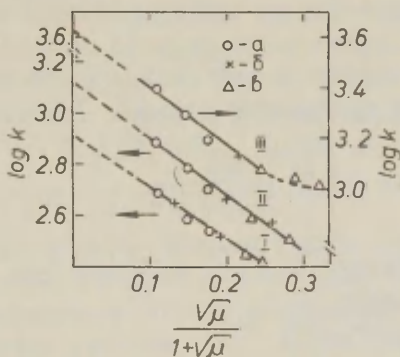


Рис. 2. Влияние ионной силы на константу скорости взаимодействия катионов (I)–(III) с сульфит-анионом (H_2O , 298 K):

- а -- без добавления нейтральных электролитов,
 б -- в присутствии KCl ,
 в -- в присутствии NaNO_3 .

Таблица 2

Параметры уравнения Бренстеда (уравнение 3) и корреляционные характеристики для кинетики взаимодействия триарилметилкатионов с сульфит-анионом в водном растворе

R	$z_R z_{\text{SC}_3^{2-}}$	$\text{tg } \alpha$	$\lg k^0$	r	s	n
I	-2	-2,06	2,909	0,995	0,011	7
II	-2	-2,26	3,630	0,982	0,027	5
III	-2	-2,18	3,114	0,993	0,017	7

Следует отметить также, что на параметры наблюдаемых линейных зависимостей не влияет природа электролита, добавляемого к системе для создания среды с заданными значениями ионной силы (рис. 2), что свидетельствует о неспецифическом характере наблюдаемых солевых эффектов.

Вся совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что влияние ионной силы на константы скорости изученных реакций подчиняется уравнению Бренстеда^{8,9}:

$$\lg k = \lg k^0 + 2AZ_A Z_B \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (3)$$

где k — значение константы скорости взаимодействия в среде с ионной силой μ .

С помощью уравнения Ричи^{13, 14}

$$\lg k = \lg k_0 + N^+, \quad (4)$$

где k и k_0 — константы скорости взаимодействия электрофила с исследуемой и стандартной нуклеофильными системами, соответственно,

N^+ — параметр нуклеофильности,

мы провели оценку параметра нуклеофильности N^+ для сульфит-аниона в воде. С этой целью мы использовали полученную нами константу скорости взаимодействия катиона (II) с сульфит-анионом и определенную на основании литературных данных¹⁵⁻⁻²⁰

величину $\lg k_0$ для данного катиона. Рассчитанный параметр N^+ 7,70 близок к величине 7,90, о которой сообщает Ричи²⁰.

Полученную величину 7,70 мы использовали вместе с литературными данными о значении N^+ в различных нуклеофильных системах¹⁵⁻⁻²⁰, включая системы смешанных растворителей¹⁷⁻⁻¹⁹, и данными о кинетике взаимодействия катионов (I) и (III) с этими системами¹⁵⁻⁻²⁰ для расчета корреляционных характеристик зависимости $\lg k = f(N^+)$. На основании полученных результатов (табл. 3) нами было установлено, что эта зависимость хорошо описывается уравнением (5), рассмотренным в работе²¹:

$$\lg k = \lg k_0 + \alpha N^+, \quad (5)$$

где α — параметр, характеризующий данный электрофил.

Таблица 3

Параметры уравнения (5) для реакций катионов (I) и (II) с различными нуклеофильными системами

Катион	$-\lg k_0$	α	τ	s	n
I	4,503	0,865	0,983	0,239	17
III	4,187	0,943	0,997	0,106	25

Таким образом, наиболее полное описание влияния природы нуклеофильной системы на кинетику взаимодействия последней с сопряженными ионами триарилметанового ряда дает двухпараметровое уравнение (5), учитывающее природу электрофильного субстрата.

Экспериментальная часть

Соли триарилметановых красителей получены по методикам, описанным в литературе^{5, 22, 23}. Сульфит натрия дважды перекристаллизовывали из горячей воды. Растворы сульфита натрия готовили в присутствии 10^{-5} М гидрохинона с целью замедления реакции разложения сульфита¹². Предварительно было установлено, что добавка гидрохинона не влияет на скорость исследуемого процесса¹².

Концентрацию растворов сульфита натрия определяли с помощью иодометрического титрования²⁴.

Кинетические исследования проводились спектрофотометрически с помощью метода остановленной струи²⁵ в термостатируемом режиме, точность термостатирования составляла $0,1^\circ\text{C}$.

Все расчеты выполнены на вычислительном устройстве "И5 ВСМ-5" по специально составленным программам.

Литература

1. В.В. Синёв, Е.А. Шайкова, О.Ф. Гинзбург. *ЖОрХ*, 10, 1912 (1974).
2. О.Ф. Гинзбург, В.В. Синёв. Изв. СО АН СССР, сер. хим. н., № 7, вып. 3, 72 (1980).
3. В.В. Синёв, Т.А. Николова, О.Ф. Гинзбург. *ЖОрХ*, 18, 2356 (1982).
4. В.В. Синёв, Т.А. Николова. *ЖОрХ*, 19, 756 (1983).
5. C.D. Ritchie, G.A. Skinner, V.G. Badding, J. Am. Chem. Soc., 89, 2063 (1967).
6. C.D. Ritchie, D.G. Wright, D. Huang, A.A. Kamego, J. Am. Chem. Soc., 97, 1163 (1975).
7. M.L. Herz, D. Feldman, E.M. Nealy, J. Org. Chem., 41, 221 (1976).
8. Э. Амис. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. *Мир*, 30 (1968).
9. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе. *Химия*, 79 (1973).
10. Н.А. Измайлов. Электрохимия растворов. *Химия*, 79 (1976).
11. Е.А. Мелвин-Хьюз. Равновесие и кинетика реакций в растворах. *Химия*, 154 (1975).
12. C.D. Ritchie, P.O.I. Virtanen, J. Am. Chem. Soc., 95, 1882 (1973).
13. C.D. Ritchie, Acc. Chem. Res., 5, 348 (1972).
14. C.D. Ritchie, Pure and Appl. Chem., 50, 1281 (1978).
15. В.В. Синёв, В.П. Кузнецова, О.Ф. Гинзбург. *ЖОрХ*, 17, 978 (1981).
16. C.D. Ritchie, P.O.I. Virtanen, J. Am. Chem. Soc., 94, 4966 (1972).
17. В.В. Синёв, В.П. Кузнецова, О.Ф. Гинзбург. Реакц. способн. орг. соед., 17, 90 (1980).
18. В.П. Кузнецова, В.В. Синёв, О.Ф. Гинзбург. Реакц. способн. орг. соед., 17, 137 (1980).
19. В.В. Синёв, Г.К. Семенова. Реакц. способн. орг. соед., 10, 43 (1973).

20. C.D. Ritchie, J. Am. Chem. Soc., 97, 1770 (1975).
21. В.В. Синёв, О.Ф. Гинзбург, В.П. Кузнецова. ЖОрХ, 18, II47 (1982).
22. Э.П. Шепель, В.В. Синёв, О.Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 6, I67 (1970).
23. C.D. Ritchie, W.F. Sager, E.S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 84, 2349 (1962).
24. J. Hine, V. Thiagarajan, J. Org. Chem., 42, 3978 (1977).
25. В.В. Синёв, Е.Н. Смирнова, О.Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 9, 2II4 (1973).

УДК 547.632 : 541.127

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА КИНЕТИКУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИАРИЛМЕТИЛКАТИОНОВ С СУЛЬФИТ-
АНИОНОМ В СИСТЕМЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ВОДА-ДИОКСАН

Д.Е. Иванов, В.В. Синёв

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета,

Кафедра физической химии, 198013 Ленинград,

Ленинградский инженерно-экономический институт

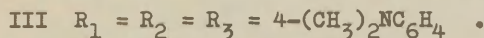
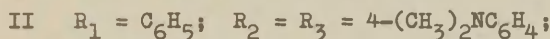
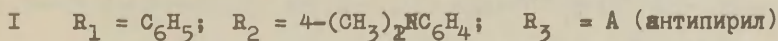
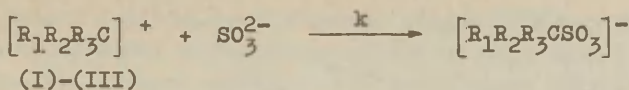
им. П. Тольятти,

Кафедра химии и химической технологии, 191002 Ленинград.

Поступило 31 июля 1985 г.

На основании результатов спектрофотометрического исследования кинетики взаимодействия некоторых триарилметановых красителей с сульфит-анионом в системе растворителей вода-диоксан показано, что для красителя антипиринового ряда (I) влияние диэлектрической проницаемости среды на константу скорости изучаемого процесса подчиняется электростатической теории Бренстеда-Христиансена-Скэтчарда, а в случае красителей Малахитового зеленого (II) и Кристаллического фиолетового (III) наблюдаются отклонения от теории, обусловленные специфическими эффектами растворителя.

С целью дальнейшего выяснения вопроса о роли эффектов среды в кинетике ионных реакций с участием сопряженных карбониевых ионов нами было изучено взаимодействие катионов (I)---(III) триарилметанового ряда с сульфит-анионом в бинарной системе растворителей вода-диоксан.



Анализ результатов, полученных с помощью спектрофотометрического метода (табл. I), показал, что в случае катиона (I) в полном соответствии с предсказаниями электростатической теории логарифмы констант скорости исследуемого процесса находятся в линейной зависимости от величины, обратной диэлектрической проницаемости (рис. I) в интервале ϵ от 78,5 до 42,0, причем указанная зависимость включает и константу скорости, относящуюся к чистой воде, а ее наклон по своему знаку соответствует произведению зарядностей реагирующих ионов. Таким образом, для реакции катиона (I) с сульфит-анионом справедливо уравнение Скэтчарда^{I-4}:

$$\lg k^0 = \lg k^0_{\epsilon \rightarrow \infty} - \frac{Z_A Z_B Ne^2}{2.303 R T r^\ddagger \epsilon}$$

где Z_A, Z_B -- зарядности реагирующих ионов,

$r^\ddagger = r_A + r_B$ -- радиус активированного комплекса,

$k^0_{\epsilon \rightarrow \infty}$ -- константа скорости взаимодействия реагентов в среде с нулевой ионной силой и бесконечно большой диэлектрической проницаемостью.

Определив корреляционные параметры уравнения Скэтчарда ($\lg \alpha = 24,6$; $\lg k^0_{\epsilon \rightarrow \infty} = 2,778$; $r = 0,994$; $s = 0,011$; $n = 7$), мы рассчитали радиус активированного комплекса данной реакции $r^\ddagger = 1,98$ нм. Это значительно превышает соответствующую величину для реакции катиона I с гидроксидом $(0,38 \text{ нм})^5$, что по-видимому связано с большим радиусом сольватированного двухзарядного сульфит-аниона по сравнению с анионом OH^- .

В отличие от катиона (I) для катионов (II) и (III),

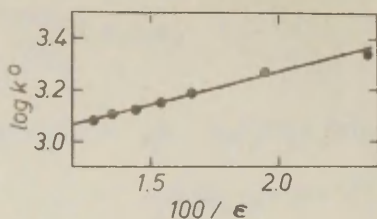


Рис. I. Влияние диэлектрической проницаемости на кинетику взаимодействия катиона (I) с сульфит-анионом в водном диоксане при 298 К.

Таблица I

Константы скорости взаимодействия триарилметилкатионов с сульфит-анионом в системе растворителей вода-диоксан при 298 К

Масс. % диоксана	ϵ	Константы скорости, $k \cdot 10^{-3}$ л/моль с		
		I	II	III ^a
0,0	78,5	1,21	3,91	0,95
5,1	73,9	1,28	3,58	—
10,2	69,3	1,31	3,31	0,73
15,3	64,8	1,42	3,03	—
20,4	60,3	1,55	2,87	0,33
25,5	55,6	—	2,77	—
30,6	51,2	1,86	2,80	0,26
35,6	46,6	—	2,95	—
40,6	42,4	2,20	3,20	0,22
45,7	37,9	—	3,46	—
50,6	33,6	—	3,85	0,29

а -- Изучен при 303 К.

обнаружен экстремальный характер зависимости логарифма константы скорости изучаемого процесса от параметра $1/\epsilon$ (рисунок 2). Следует отметить, что аналогичные отклонения от электростатической теории наблюдались ранее для реакций

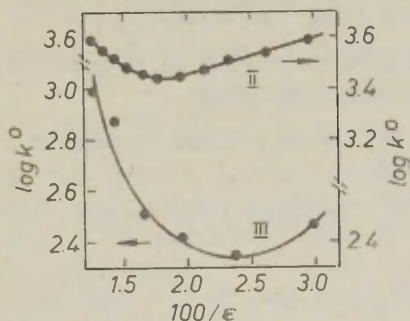


Рис. 2. Зависимость констант скорости взаимодействия катионов триарилметанового ряда с сульфит-анионом от диэлектрической проницаемости системы вода-диоксан (II при 298 К, III при 303 К).

этих катионов с гидроксил-анионом в той же системе растворителей^{6, 6}, а также в системе вода-ацетон^{7, 8}. Первоначальное снижение констант скорости при переходе от воды к бинарной системе, по всей вероятности, обусловлено избирательной сольватацией ионов компонентами смешанного растворителя^{6, 8}. Последующая тенденция к возрастанию констант, по-видимому, связана с преобладанием вклада электростатического притяжения вследствие снижения диэлектрической проницаемости растворителя.

Экспериментальная часть

Кинетическое исследование взаимодействия триарилметильных ионов с сульфит-анионом в системе растворителей вода-диоксан, а также математическая обработка результатов измерений были проведены аналогично предыдущей работе. Свойства

смешанных растворителей вода-диоксан взяты из литературных данных ^{9, 10}.

Литература

1. G. Scatchard, Ann. N.Y. Acad. Sci., 32, 342 (1940).
2. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 407 (1948).
3. Э. Амис. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Мир (1968).
4. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе. Химия (1973).
5. В.В. Синёв, Г.К. Семенова, О.Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 8, 1205 (1972).
6. J.C. Turgeon, V.K. La Mer, J. Am. Chem. Soc., 74, 5989 (1952).
7. В.В. Синёв, Е.А. Шайкова, О.Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 10, 1912 (1974).
8. М.М. Лившиц, В.В. Синёв, О.Ф. Гинзбург. ЖОрХ, 8, 1907 (1972).
9. G.A. Akerlof, O.A. Short, J. Am. Chem. Soc., 58, 1241 (1936).
10. F. Novorka, H.A. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 58, 2264 (1936).

УДК 541.127:833.220

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЭФФЕКТА РАСТВОРИТЕЛЯ
В РЕАКЦИЯХ СОЛЬВОЛИЗА

Г.Ф.Дворко, Н.Ю.Евтушенко, Э.А.Пономарева

Киевский политехнический институт, Киев, проспект Победы, 37

Поступило 15 октября 1985 г.

Сопоставлены скорости сольволиза PhCH_2Cl , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OTs}$, PhOOCCl , $t\text{-BuCl}$, 1-AdBr и PhCHClMe в H_2O , HCOOH , MeOH , EtOH и HOAc и предложен способ установления нуклеофильного эффекта растворителя в реакциях сольволиза.

В последнее время ряд исследователей¹⁻⁵ пытается доказать, что сольволиз $t\text{-BuCl}$ идет с нуклеофильным содействием растворителя. Этот вывод основывают или на односторонней интерпретации отклонений в некоторых растворителях от линейной зависимости $\lg k_{1\text{-AdX}} - \lg k_{t\text{-BuX}}$ ^{1,4} (не учитывается различная чувствительность субстратов к электрофильному содействию растворителя), или на ограниченном выборе растворителей при корреляции скоростей сольволиза с параметрами нуклеофильности и электрофильности среды^{2,5}, или на концептуальном представлении о необходимости как электрофильного, так и нуклеофильного участия растворителя при гетеролизе ковалентной связи³. Корреляционный анализ влияния различных параметров растворителей на скорость гетеролиза $t\text{-BuX}$ в широком наборе протонных и апротонных растворителей говорит против нуклеофильного содействия растворителя⁶⁻⁹.

Мы предлагаем простой подход для установления наличия или отсутствия нуклеофильного содействия растворителя в реакции сольволиза, основанный на сопоставлении влияния растворителя на скорость сольволиза PhCH_2Cl ¹⁰, PhCOCl ¹¹, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OTs}$ ¹², $t\text{-BuCl}$ ⁶, 1-AdBr ⁴ и PhCHClMe ¹³ (таблица, рисунок). Из рисунка видно, что значения $\lg k$ трех первых

Таблица I

Влияние растворителя на скорость сольволиза PhCOCl , PhCH_2Cl , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OTs}$,
 $t\text{-BuCl}$, PhCHClMe и 1-AdBr (25°C)

Растворитель	Z ккал моль	V	$-\lg k$ (в с^{-1})					
			PhCOCl	PhCH_2Cl	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OTs}$	$t\text{-BuCl}$	PhCHClMe	1-AdBr
H_2O	95.7 ^{а)}	156	-0.149	4.87	2.01	1.54	1.32	2.11
HCOOH	91.0 ^{а)}	131	1.71	6.53	3.47	2.96	2.65	4.08
MeOH	83.6	218	2.37	7.21	3.79	6.06	5.65	7.68
EtOH	79.6	235	3.11	7.77 ^{б)}	4.19	7.07	6.67	9.00
HOAc	79.2	139	4.98	9.37 ^{в)}	5.78	6.70	7.06	8.68

а) Вычислено из зависимости $Y = 0.304Z - 25.6$ (см. I⁴).

б) Вычислено из значений k при 50, 60, 70, 80 и 90°C I¹⁰.

в) Вычислено из значений k при 103.5, 110, 120 и 130°C I¹⁰.

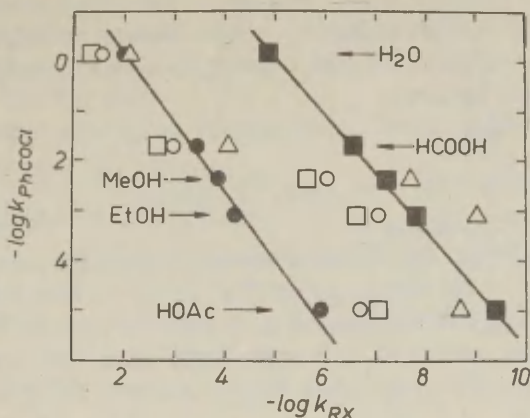


Рисунок I. Корреляция логарифмов констант скоростей сольволиза PhCOC1 с $\lg k_{RX}$: PhCH₂Cl —■, CH₂=CH-CH₂OTs —●, t-BuCl —○, 1-AdBr —△, PhCHClMe —□; 25°C.

субстратов превосходно коррелируют друг с другом ($r \geq 0.997$). Та же картина наблюдается и для трех последних субстратов ($r \geq 0.994$). Корреляция скоростей сольволиза между представителями трех различных групп субстратов плохая ($r \sim 0.88$). Однако, при дополнительном учете параметра нуклеофильности растворителя⁸ В она становится превосходной. Например

$$\lg k_{\text{PhCCl}} = -1.42 + 0.970 \lg k_{t\text{-BuCl}} + 0.0205 B, r = 0.985$$

$$\lg k_{\text{PhCOC1}} = -1.20 + 0.869 \lg k_{\text{PhCHClMe}} + 0.0157 B, r = 0.992$$

$$\lg k_{\text{PhCOC1}} = -1.71 + 0.728 \lg k_{1\text{-AdBr}} + 0.0222 B, r = 0.999$$

Это говорит об однородности механизма сольволиза внутри каждой группы и указывает на то, что первая группа субстратов реагирует с нуклеофильным содействием растворителя, а вторая без такового.

Параметр полярности растворителей Косовера¹⁴ Σ , который отражает в основном электрофильные свойства среды, хорошо коррелирует со скоростями сольволиза субстратов, реагирующих без нуклеофильного содействия растворителя ($r \geq 0.992$),

тогда как аналогичная корреляция с другой группой субстратов неудовлетворительна ($r \sim 0.92$). Учет в последнем случае параметра нуклеофильности снова приводит к превосходной корреляции. Например

$$\lg k_{\text{PhCH}_2\text{Cl}} = -31.6 + 0.255 Z + 0.0149 B, r=0.999$$

$$\lg k_{\text{PhCOCl}} = -30.5 + 0.291 Z + 0.0178 B, r=0.9997$$

$$\lg k_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}^-\text{тв}} = -24.6 + 0.211 Z + 0.0151 B, r=0.998$$

Корреляция скоростей сольволиза другого исследуемого соединения с представителями двух групп рассмотренных здесь субстратов и/или параметром Z с дополнительным учетом параметра нуклеофильности B может быть критерием для выявления наличия или отсутствия нуклеофильного содействия растворителя.

Недавно Бентли и сотр.^{II} пришли к выводу, что сольволиз PhCOCl идет с нуклеофильным содействием растворителя. Этот правильный вывод получен благодаря компенсационному эффекту двух ошибочных предположений о том, что скорости сольволиза PhCOCl хорошо коррелируют со скоростями сольволиза $t\text{-BuCl}$ и что последний реагирует по механизму S_N2 .

Литература

1. D.I.Raber, R.C.Bingham, J.M.Harris, J.L.Fry, P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 92, 5977 (1970).
2. W.Fawcett, T.M.Krygowski, Austral. J.Chem., 28, 2115 (1975).
3. A.J.Parcker, U.Mayer, R.Schmid, V.Gutmann, J. Org. Chem., 43, 1843 (1978).
4. T.W.Bentley, G.E.Carter, J.Am.Chem.Soc., 104, 5741 (1982).
5. C.G.Swain, A.L.Powell, S.Alunni, J. Am. Chem. Soc., 105, 502 (1983).
6. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Усп. химии, 53, 948 (1984).
7. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, П.В.Тарасенко, Н.И.Кулик, А.И.Василькевич, ЖОрХ, 21, 1608 (1985).
8. I.A.Koppel, V.A.Palm. In "Advances in Linear Free Energy Relationships". N.B.Chapman and J.Shorter Eds, London: Plenum Press, 1972, 203.

9. M.H.Abraham, R.W.Taft, M.J.Kamlet, J. Org. Chem., 46, 3053 (1981).
10. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Под ред. В.А.Пальма, т. 3(I), Москва, ВИНТИ, 1977.
11. T.W.Bentley, G.E.Carter, H.C.Harris, Chem. Commun., 387 (1984).
12. D.N.Keviel, T.J.Bissmann, J. Chem. Soc. Perkin Trans.II, 717 (1984).
13. S.Winstein, E.Grunwald, H.W.Jones, J. Am. Chem. Soc., 73, 2700 (1951).
14. T.R.Griffiths, D.C.Pugh, Coord. Chem. Revs., 29, 129 (1979).

УДК 541.127, 543.87

КИНЕТИКА ЭЛИМИНИРОВАНИЯ 3-АРИЛОКСИПРОПИОНИТРИЛОВ

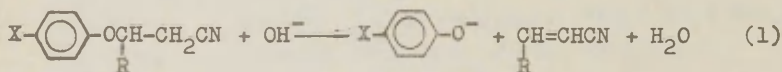
Р.А. Вайткус, Г.Й. Денис, О.К. Адоменене
Вильнюсский государственный университет, химический факультет
НПО "Фермент, Вильнюс, Литовская ССР

Поступило 28 октября 1985 г.

Определены константы скорости элиминирования 9- и 3-арилоксипропионитрилов в 10%-ном растворе диоксана в воде при 25°C. Показано, что константы скорости удовлетворительно коррелируются уравнением Гаммета с константами ρ . Обсуждается механизм реакции.

Реакции элиминирования 3-замещенных пропионитрилов (реакции децианэтилирования) хорошо известны¹, но изучены в основном препаративными методами. Имеются немногочисленные кинетические данные об отщеплении цианэтильной группы и аналогичных групп от атомов галогена²⁻⁴, азота⁵, кислорода^{6, 7}.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетики реакций:



где R=H, X=N(CH₃)₂, OCH₃, CH₃, H, Cl, COOC₂H₅, CN, NO₂;
R=CH₃, X=H.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 3-Арилоксипропионитрилы I получали цианэтилированием соответствующих фенолов по методике, аналогичной⁸ и очищали двукратной перекристаллизацией из

гексана и циклогексана. Приведены R, X, т.пл. °C (т. пл. по литературным данным): Н, Н, 61,5-62 (59⁹); Н, Cl, 44-45 (44,3⁶); Н, CH₃, 46-47 (48⁹); Н, OCH₃, 63,5-64 (64¹¹); Н, COOC₂H₅, 72-72,5 (56,2⁶); Н, CN, 91,5-92,5 (61,1⁶); Н, NO₂, 59-60 (53,1⁶); Н, N(CH₃)₂, 75-76. Синтез последнего соединения проводили в атмосфере азота. Данные его элементного анализа - найдено %, C:69,50, H:7,41, N:14,55; вычислено %, C:69,45, H:7,42, N:14,73.

Соединения I, R=H, X=CN, NO₂ получали цианэтилированием соответствующих фенолов, растворенных в кипящем абс. этилбензоле или ксилоле, в присутствии каталитического количества металлического натрия. Реакцию проводили 5-15 час, продукт выделяли как описано в ⁸, и дважды перекристаллизовывали из CCl₄.

3-Феноксипропионитрил (I, R=CH₃, X=H) получали действием на фенол кротононитрилом, аналогично ⁸, очищали двукратной перегонкой т.кип. 116°C / 3,5 мм рт. ст., найдено %, C:74,04, H:6,61, N:8,47; вычислено %, C:74,51, H:6,88, N:8,69. Структура всех полученных соединений подтверждена спектрами ПМР, для новых соединений, а также для соединений: I, R=H, X=CN, COOC₂H₅, NO₂, константы которых расходились с литературными данными, еще дополнительно и данным элементного анализа.

Диоксан очищали, как указано в ¹⁰, проверяя на отсутствие перекисных соединений.

Растворы соединений I, предназначенные для кинетических измерений приготавливали гравиметрическим методом.

Кинетические измерения. Кинетику реакции (I) в 10%-ном по объему растворе диоксана в воде наблюдали спектрофотометрически в термостатируемой кювете при 25±0,1°C, при 30-3000-разовом избытке NaOH (концентрации I: 0,19-4,75·10⁻⁴ моль л⁻¹; NaOH: 0,01-0,05 моль л⁻¹). Концентрацию образовавшихся фенолят-ионов находили измеряя оптическую плотность при максимуме поглощения фенолята (см. таблицу). Абсорбцией исходного 3-арил оксипропионитрила можно было пренебрегать,

поэтому что она составляла при $\lambda_{\text{макс}}$ фенолята 0-5% по сравнению с поглощением соответствующего фенолят-иона.

В случае I, R=H, X=N(CH₃)₂ продукты реакции (I) очень быстро окисляются, поэтому в реакционную смесь вводили сульфит натрия для связывания кислорода. Изменяя концентрацию сульфита показали, что его присутствие не влияет на скорость реакции (I).

Константы скорости (в таблице I) рассчитывали методом наименьших квадратов по уравнению псевдопервого порядка. На примере I, R=H, X=H было показано, что реакция (I) имеет первый порядок по I и OH⁻ ионам.

Реакция (I) является практически необратимой в условиях кинетических опытов.

Результаты и их обсуждение

Влияние заместителей на скорость элиминирования изучали при 25°C в 10%-ном водном растворе диоксана. Применение смешанного растворителя обусловлено ограниченной растворимостью соединений I в воде. Константы скорости реакции (I) приведены в таблице I.

Таблица I

Константы скорости (л·моль⁻¹·с⁻¹) реакций элиминирования 3-арилоксипропионитрилов I

Р п.п.	Y	X	$\lambda_{\text{макс}}, \text{nm}$ фенолята	$k \cdot 10^2$	$k' \cdot 10^{2^a}$	σ^b	σ^-^b
I	2	3	4	5	6	7	8
1	H	N(CH ₃) ₂	315	$1,54 \pm 0,2^b$	-	-0,830	-0,12
2	H	ONCH ₃	305	$3,67 \pm 0,17$	-	-0,268	-0,14
3	H	CH ₃	296	$3,59 \pm 0,27$	3,6	-0,17	-0,17
4	H	H	287	$3,62 \pm 0,38$	9,4	0	0
5	H	Cl	299	$8,89 \pm 1,3$	36	0,227	0,27
6	H	COOC ₂ H ₅	298	$13,40 \pm 1,9$	105	0,450	0,60

Окончание таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
7	H	CH	276	$29,40 \pm 1,2$	3I6	0,660	1,00
8	H	NO ₂	402	$25,50 \pm 2,9$	2II0	0,778	1,24
9	CH ₃	H	287	$2,66 \pm 0,3$	-	-	-

а - представлены константы скорости, взятые из ⁶ для реакций элиминирования в этаноле, в присутствии этилата натрия, при температуре 25°C;

б - константы взяты из ¹²;

в - приведено среднее квадратическое отклонение 6-20 параллельных опытов.

Наблюдаемая зависимость скорости реакции от заместителей X и R указывает на синхронный механизм элиминирования с карбанионным характером переходного состояния (Е 2 близкое к E1cB). Этого можно было ожидать, т.к. использован высокоактивный нуклеофил (HO⁻), а арилоксионы являются не особенно хорошей уходящей группой ¹³. Более сильная зависимость элиминирования от заместителя X в системе C₂H₅OH - C₂H₅ONa (табл. I, константы k') по сравнению с реакцией (I), по-видимому, обусловлена более выраженным карбанионным характером переходного состояния из-за более высокой активности нуклеофильного реагента.

Корреляционная обработка кинетических данных по уравнению Гаммета (2) показала, что корреляция

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma \quad (2)$$

удовлетворительная при использовании констант заместителей σ и приближительная при использовании констант σ^- (табл.2).

Кинетические данные, полученные Стирлингом и Томасом ⁶ (константы скорости k' в табл. I) подверглись корреляционной обработке по уравнению (2). Полученная удовлетворительная

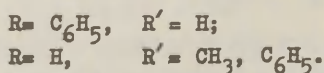
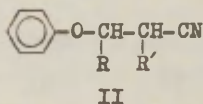
корреляция констант скорости k' с константами заместителей σ и σ^- (табл.2).

Таблица 2

Параметры корреляции реакционной способности
3-арилоксипропионитрилов по уравнению (2)

Константы скорости	Константы заместителей X	$\lg k_0$	ρ	r
№ 1-8 в таблице I	σ	-1,441	0,834	0,971
то же	σ^-	-1,441	0,793	0,942
№ 3-8 в таблице I	σ	-1,027	2,684	0,985
то же	σ^-	-1,027	1,840	0,987

Для сравнения с описанными ранее ⁵ реакциями элиминирования 2- и 3-замещенных 3-пиперидинопропионитрилов было бы интересно изучить кинетику реакции (I) для соединений II. Однако, нам не удалось их синтезировать. При нагревании фенола с метакрилонитрилом и нитрилом коричной кислоты в условиях, описанных выше (см. экспериментальную часть) исходные вещества остались без изменений. В случае реакции фенола с 2-фенилакрилонитрилом выделен и идентифицирован димер 2-фенилакрилонитрила I⁴, а ожидаемого продукта II, $R=H$, $R'=C_6H_5$ не найдено.



Высокая скорость реакции элиминирования (I) показала

возможность использования цианэтильной группы в качестве защитной группы для фенольного гидроксила. Реакции типа (I) весьма удобны для изучения кинетики и механизма элиминирования, так как максимум поглощения фенолят-мона сильно сдвинут в область длинных волн (на 17-89 нм) по сравнению с исходными соединениями I и молярный коэффициент экстинкции имеет высокие значения (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹ = 2500-23500). Эти обстоятельства, а также широкие возможности вариации строения отщепляющейся арилоксигруппы делают реакции (I) удобным объектом для моделирования действия ферментов класса лиаз.

Литература

1. П.Ф.Буцкус, Г.Й.Денис, Усп.хим. 35 (II), 1999,(1966).
2. Г.Й.Денис, С.И.Йонайтис, П.Ф.Буцкус, Реакц. способн. орг. соед., 5, 415, (1968).
3. П.Адоменас, Г.Денис, Д.Петрайтис в кн.: Респ. конференция по вопросам орг. химии и технологии орг. веществ. Материалы докладов, Каунас, 1971, 97.
4. D.R.Marshall, P.J.Thomas, C.J.M.Stirling, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (12), 1914, (1977).
5. О.Адоменене, Г.Денис, Реакц. способн. орг. соед., 16 (2), 165, (1979).
6. P.J.Thomas, C.J.M.Stirling, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (11), 1130, (1978).
7. J.Crosby, C.J.M.Stirling, J.Chem.Soc.(B), (4), 641, (1970).
8. А.Н.Кост, В.Г.Ялунский, ЖОХ, 23 (2), 230, (1953).
9. J.Cook, G.Reed, J. Chem. Soc., 920, (1945).
10. Дж.Гордон, Спутник химика, М, "Мир", 1974, с. 440.
11. J.Wiley, J. Am. Chem. Soc., 70, 4205, (1948).
12. C.Hansch, A.Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, N. Y., "John Wiley & Sons", 1979.
13. W.H.Saunders, A.F.Cockerill, Mechanisms of Elimination Reactions, N. Y., "John Wiley & Sons", 1973.
14. J.M.Stewart, Ch.H.Chang, J.Org.Chem., 21, 635, (1956).

УДК 541.127 : 547.254.6

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ
НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ РЕАКТИВА ГРИНЬЕРА
В ТОЛУОЛЕ

А. Туулметс, М. Хырак, Э. Ааресильд, К. Сарв
Тартуский государственный университет, кафедра ор-
ганической химии, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 ноября 1985 г.

Изучена кинетика реакции *n*-бутилбромид с магнием в толуоле в присутствии добавок (менее одного моля на моль галогенида) тетрагидрофурана, диглима и триэтиламина. Найден следующий ряд каталитической активности оснований в быстрой стадии реакции: ДЭЭ > диглим > ТЭА > ТТЭ > ДБЭ. Обсужден вопрос о промежуточных частицах процесса.

Ранее нами обнаружено¹, что в присутствии малых добавок диэтилового эфира (менее одного моля на моль галогенида) реакция алкилгалогенида с магнием протекает своеобразно — быстрому образованию моносольватированного реактива Гриньяра следует медленная реакция оставшегося галогенида, катализируемая, по-видимому, сольватированным алкилмагнилгалогенидом. При избытке магния в некоторый начальный период быстрой стадии реакция соответствует первому кинетическому порядку, а медленная конечная стадия процесса характеризуется нулевым кинетическим порядком. Принципиально такой же характер реакции найден в случае менее сольватирующего дибутилового эфира².

Изучение влияния малых добавок основания на этот процесс представляет не только практический интерес в связи с

применением оснований в каталитических количествах при промышленном магнийорганическом синтезе, а также теоретический, так как становится возможным изучать специфические сольватационные свойства основания, независимо от континуальных свойств растворителя (диэлектрическая проницаемость, вязкость и др.).

Мы решили расширить круг изученных оснований более сильно сольватирующими тетрагидрофураном (ТГФ), диметилowym эфиром диэтиленгликоля (диглим) и триэтиламином (ТЭА) с целью проследить зависимости между строением основания и его влиянием на ход реакции Гриньяра. В качестве модельного процесса была использована та же реакция *n*-бутилбромида с магнием^{1, 2} с точным воспроизведением ранее примененных экспериментальных условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворители

Толуол сушили над хлористым кальцием и перегоняли над натриевой проволокой. Тетрагидрофуран обрабатывали едким калием и перегоняли над гидридом кальция. Диглим обрабатывали едким калием и перегоняли над натрием. Триэтиламин кипятили с гидридом кальция и перегоняли над новой порцией гидрида.

Магний применяли в виде гранул с диаметром 1,0--1,6 мм. *n*-Бутилбромид сушили над хлористым кальцием и фракционировали.

Кинетические измерения

Реакцию проводили точно так, как описано ранее^{1, 2}. Температура 30°C, начальная концентрация бутилбромида 1,24 М. Применялся 10-кратный молярный избыток магния, вследствие чего при полном прореагировании галогенида поваренность магния уменьшается примерно на 7%.

За реакцией следили методом взятия проб. Определяли концентрации основного магния (реактив Гриньяра) и бромид-иона (магнийбромид). Кинетические кривые изображались в координатах выход реактива Гриньяра — время. Константы скорости первого порядка определяли дифференциальным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех случаях наблюдались установленные ранее^{1, 2} особенности реакции. ТПФ и диглим ведут себя аналогично диэтиловому эфиру, а в случае ТЭА, подобно дибутиловому эфиру², отсутствует медленная стадия, следующая кинетике нулевого порядка.

Константы скорости первого порядка, определенные из начальной части быстрой стадии, а также константы нулевого порядка из медленной стадии реакции, представлены в табл. I. Их зависимости от относительного содержания основания в смеси изображены на рис. 1 и 2. Как видно, константы скорости первого порядка всегда линейно зависят от относительного содержания основания (ср. также^{1, 2}). Значения констант для медленной стадии реакции с ТПФ изменяются в квадратичной зависимости от содержания основания в реакционной смеси так же, как и в случае диэтилового эфира¹. В случае же диглима эта же зависимость характеризуется четвертой степенью от содержания основания. Возможно, что это каким-то образом связано с бидентатностью диглима как основания.

Выходы реактива Гриньяра заметно варьируют. Особенно большая доля реакции Вурца наблюдается в случае ТПФ. Тем не менее, в остальном ТПФ ведет себя так же, как и диэтиловый эфир, а в случае дибутилового эфира и ТЭА большой вклад побочной реакции сопровождается исчезновением реакции нулевого порядка в примененных экспериментальных условиях*. Однако константы скорости для ТПФ как сильно сольватирующего эфира аномально низки по сравнению с другими основаниями (см. ниже). Хырак и Пальм³ считают, что в случае ТПФ механизм реакции иной (о концепции механизма Пальма и Хырак см. работы^{4, 5}). Если это так, то ТПФ следует рассматривать отдельно.

В табл. 2 в качестве кинетических характеристик оснований приведены значения наклонов зависимости константы перво-

*В случае добавок дибутилового эфира возможность реакции нулевого порядка была продемонстрирована введением новой порции бутилбромида после полного прореагирования исходной реакционной смеси².

го порядка начальной части реакции от содержания основания в смеси $k_{II} = k_I [\text{BuBr}]_0 / [\text{основание}]$. В этой же таблице даны некоторые структурные характеристики оснований.

Если допустить, что кинетические характеристики в таблице 2 являются каталитическими константами, а действие основания определяется его эффективной основностью*, то из при-

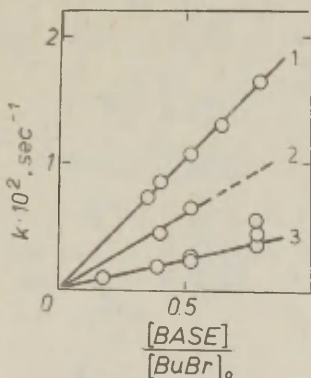


Рис. 1. Зависимость константы скорости первого порядка быстрой стадии реакции от мольного отношения основания и бутилбромид.

1 — диглим, 2 — ТЭА, 3 — ТГФ.

веденных данных вытекают значительные стерические требования оснований. Действительно, последовательность сольватационной способности (эффективной основности) ДЭЭ > ТЭА > ДБЭ указывает, что данный субстрат должен иметь меньшую эффективную кислотность, чем, например, этилмагнийбромид⁸ (ТЭА > ДЭЭ > ДБЭ). Следуя полуколичественным рассуждениям, принятым в нашей работе⁸, наиболее вероятным субстратом оказывается бутилмагнийбромид. Однако допущение последнего в

* Эффективная основность, в свою очередь, определяется истинной основностью основания и стерическими препятствиями к комплексообразованию с субстратом. Некоторые количественные аспекты такого подхода развиты в нашей работе⁸.

Таблица I

Константы скорости быстрой (k_1 , сек⁻¹) и медленной (k_0 , моль.л⁻¹.сек⁻¹) стадий реакции и выходы реактива Гриньяра

Отн. сод. основания	$k_1 \cdot 10^2$	$k_0 \cdot 10^4$	Выход, %
Т Г Ф			
0,17	$0,09 \pm 0,002$	$0,067 \pm 0,004$...
0,39	$0,19 \pm 0,001$...	43
0,52	$0,23 \pm 0,016$	$0,54 \pm 0,003$	45
	$0,26 \pm 0,012$	$0,60 \pm 0,005$	46
0,78	$0,36 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,02$	56
	$0,45 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,02$	58
	$0,56 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,01$	56
диглим			
0,35	$0,73 \pm 0,08$	$0,067 \pm 0,001$	>45
0,40	$0,85 \pm 0,09$	$0,113 \pm 0,002$	>45
0,52	$1,07 \pm 0,19$	$0,513 \pm 0,006$	52
0,64	$1,30 \pm 0,09$...	64
0,79	$1,64 \pm 0,28$	$2,58 \pm 0,35$	77
Т Э А			
0,40	$0,45 \pm 0,05$	—	...
0,52	$0,65 \pm 0,10$	—	42
0,78	...	—	63

качестве единственного субстрата не может объяснить как особого положения ТГФ, так и низкого значения его каталитической константы (вышеприведенные рассуждения предсказывают последовательность ТГФ > ДЭЭ > ТЭА > ДБЭ).

Принятие в механизме Пальма и Хырак^{4, 5} субстраты RMg° и *MgX имеют относительно небольшие стерические препятствия к сольватации и тем самым определяют ряд эффективной основности оснований ТЭА > ТГФ > ДЭЭ > ДБЭ. Следуя допущению

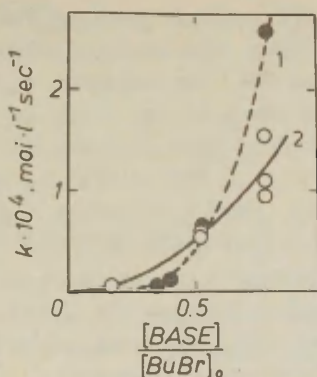


Рис. 2. Зависимость константы скорости нулевого порядка медленной стадии реакции от мольного отношения основания и бутилбромид.

1 — диглим, 2 — ТПФ.

Таблица 2

Кинетические и структурные характеристики оснований

Основание	$k_{II} \cdot 10^2$	E_S^a	V^b
ДЭЭ	3,48 ^c	- 2,4	280
диглим	2,06
ТЭА	1,25	- 4,4	650
ТПФ	0,50	- 0,9	287
ДБЭ	0,10 ^d	- 2,8	293

а - изостерные постоянные молекул оснований⁶, гетероатом моделируется углеводородной единицей,

б - мера основности, инфракрасный сдвиг $\Delta \nu_{OH}$ фенола при комплексообразовании с соответствующим основанием в четыреххлористом углероде⁷,

с - по данным работы¹, ^d по данным работы².

Хырак и Пальма³, что в случае ТТФ реакция преимущественно протекает посредством частицы $\cdot\text{MgX}$ нам кажется разумным предположить, что также в случае ТЭА, как сильного основания, реакция идет через $\cdot\text{MgX}$, тогда как в случае остальных эфиров промежуточной частицей является $\text{RMg}\cdot$. Тогда относительные эффекты оснований ($\text{ДЭЭ} > \text{ДБЭ}$ и $\text{ТЭА} > \text{ТТФ}$) не противоречат имеющимся представлениям. Какими факторами определяется направление реакции, требует еще выяснения.

В качестве практического вывода из результатов проведенной нами серии исследований следует подчеркнуть, что в режиме малых добавок диэтиловый эфир обеспечит наибольшую скорость процесса и лучший выход реактива Гриньяра.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Пилль, А. Рийкоя. Реакц. способн. орган. соед., 22, № 1(77), 93 (1985).
2. А. Туулметс, М. Хырак, К. Сарв, Э. Ааресильд. Реакц. способн. орган. соед., 22, № 3(79), 330 (1985).
3. М. Хырак, В. Пальм, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орган. соед., II, № 3(41), 717 (1975).
4. В.А. Пальм, М.П. Хырак. ДАН СССР, 130, 1260 (1960).
5. М. Хырак, В. Пальм, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орган. соед., II, № 3(41), 705 (1975).
6. I.A. Koppel, V.A. Palm, Ch. 5 in "Advances in Linear Free Energy Relationships". Eds. N.B. Chapman and J. Shorter. Plenum Press. London and N.Y. 1972.
7. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орган. соед., II, № 1(39), 121 (1974).
8. А. Туулметс. Реакц. способн. орган. соед., II, № 1(39), 79 (1974).

УДК 541.135

НЕИДЕАЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тартуский государственный университет,
202400 г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 6 ноября 1985 г.

Приведены результаты совместного статистического анализа коэффициентов активности и осмотических коэффициентов водных растворов сильных электролитов, исходя из уравнений структурной теории растворов электролитов. Показана применимость этой теории для описания неидеальности этих растворов.

В предыдущих работах¹⁻⁴ показано, что парциальную молярную избыточную свободную энергию электролита в растворе можно представить как сумму из двух независимых слагаемых

$$\Delta G_{\text{изб}} = \Delta G_{\text{и}} + \Delta G_{\text{р}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{и}}$ относится к чисто электростатическому межионному взаимодействию, а $\Delta G_{\text{р}}$ является парциальной избыточной свободной энергией взаимодействия между электролитом и растворителем. Напоминаем, что свободная энергия $\Delta G_{\text{изб}}$ прямо связана со средним ионным коэффициентом активности γ_{\pm} в растворе:

$$\Delta G_{\text{изб}} = -RT \ln \gamma_{\pm}, \quad (2)$$

где ν обозначает число ионов в молекуле электролита, а RT — обыкновенный энергетический фактор, выражающийся через произведение универсальной газовой постоянной R и абсолютной температуры T ($^{\circ}K$).

В ряде недавних работ^{1, 2, 8--16} показано, что в наилучшем согласии с экспериментальными значениями коэффициентов активности сильных электролитов в широких пределах изменения концентрации находится т.н. квазирешеточная теория ионных растворов. Согласно этой теории свободная энергия меж-ионного взаимодействия I моля электролита в растворе определяется как:

$$\Delta G_{и} = \frac{A_M(z_+e)(z_-e)}{\epsilon I} N_A, \quad (3)$$

где z_+e и z_-e являются зарядами катиона и аниона в электролите, соответственно, ϵ обозначает макроскопическую диэлектрическую проницаемость растворителя, а N_A — число Авогадро. Величина I определена средним расстоянием между соседними ионами при их однородном распределении в растворе. В большинстве квазирешеточных подходах величине A_M приписано содержание постоянной Маделунга для простейшей решетки данного типа электролита. Однако недавно нами показано¹⁶, что этот параметр может быть вычислен без какого-либо предположения о существовании дальнего порядка в растворе, если только использовать подходящую функцию ионного распределения вокруг центрального иона в оригинальной теории Дебая и Гюккеля¹⁷. Численные значения этого параметра зависят только от типа электролита:

$$A_M = \sqrt{\pi} = 1.7724 \text{ для симметричных электролитов } (1:1, 2:2 \text{ и т.д.}), \quad (4a)$$

$$A_M = \sqrt{\frac{9\pi}{4}} = 2.6587 \text{ для } 1:2 \text{ и } 2:1 \text{ электролитов и } (4б)$$

$$A_M = 2\sqrt{\pi} = 3.5448 \text{ для } 1:3 \text{ и } 3:1 \text{ электролитов } (4в)$$

Эти значения $\Delta_{\text{и}}$ соответствуют также экспериментальным значениям коэффициентов активности в широких пределах изменения концентрации электролита в растворе.

В предложенной нами структурной теории растворов электролитов¹ избыточная свободная энергия взаимодействия между ионами и растворителем определяется следующей формулой:

$$\Delta G_p = 2 \cdot RTV_S c \quad , \quad (5)$$

где постоянная V_S обозначает тот удельный объем вокруг ионов электролита, в котором структура растворителя полностью изменена (т.е. переведена в полный беспорядок или в идеальную кристаллическую структуру)^{1, 20, 21}.

Однако давно известно, что имеется другая возможность для описания неидеальности растворенного вещества (электролита) в растворе, а именно путем введения осмотических коэффициентов^{18, 19}. В наиболее общем виде неидеальность раствора выражается через работу A , которая требуется для перевода I моля данного вещества из данного раствора в идеальное состояние при постоянстве других термодинамических переменных. В смеси из двух веществ (растворителя и электролита) химический потенциал первого компонента (растворителя) равен

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln \gamma_1 N_1 \quad , \quad (6a)$$

а для второго компонента (электролита):

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \ln \gamma_2 N_2 \quad , \quad (6b)$$

где μ_{01} и μ_{02} являются химическими потенциалами этих веществ при идеальных условиях, γ_1 и γ_2 -- соответствующие коэффициенты активности, а N_1 и N_2 -- мольные доли растворителя и электролита. Для растворителя работа переноса из данного раствора в идеальное состояние определяется следующим уравнением:

$$A = \mu_1 - \mu_{01} = RT \ln \gamma_1 N_1 \quad (7)$$

Влияние растворенного вещества на химический потенциал растворителя можно выразить также иным путем. В идеальном состоянии химический потенциал растворителя $\mu_{\text{ид}}$ по определению равен

$$\mu_{\text{ид}} = \mu_{01} + RT \ln N_1 \quad (8)$$

Работу A , связанную с неидеальностью раствора, можно теперь определить путем изменения функций от концентрации растворителя, а именно ^{18, 19}:

$$A = \mu_1 - \mu_{01} = gRT \ln N_1 \quad (9)$$

Параметр g в этом уравнении называется теоретическим осмотическим коэффициентом раствора. В практических применениях используется осмотический коэффициент Φ , который прямо связан с коэффициентом Вант Гоффа i в уравнении для осмотического давления π в растворе:

$$\pi = icRT = \nu \Phi cRT, \quad (10)$$

где ν опять обозначает число ионов в моле сильного электролита. Последнее уравнение приближенное и применимо только при умеренных концентрациях электролита в растворе ($N_2 \ll N_1$).

Исходя из уравнений (6--10), можно найти взаимную зависимость между практическими осмотическими коэффициентами и средними ионными коэффициентами активности в растворе электролита (см. ^{18, 19}). Окончательная формула, которая применима для не очень концентрированных растворов электролитов, имеет следующий вид:

$$\Phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m d \ln \gamma_{\pm}, \quad (11)$$

где m обозначает моляльную концентрацию электролита в растворе. В разбавленных растворах

$$c \approx m \quad (12)$$

и тогда можно переписать основное уравнение для парциальной избыточной свободной энергии электролита в растворе (I--5) в виде:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{изб}} &= \frac{A_M(z_+e)(z_-e)}{\varepsilon \bar{l}} N_A + 2RT \sqrt{V_S^m} = \\ &= \frac{A_M(z_+e)(z_-e)}{\alpha \varepsilon} \sqrt[3]{m} + 2RT \sqrt{V_S^m}, \quad (I3)\end{aligned}$$

где α является некоторой постоянной, которая связывает характерную длину \bar{l} с кубическим корнем от концентрации электролита в растворе ($\alpha = \bar{l} \cdot m^{1/3}$).

Из определения парциальной избыточной свободной энергии (2) следует, что логарифм среднего ионного коэффициента активности равен:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{A_M(z_+e)(z_-e)}{\alpha \sqrt{RT\varepsilon}} \sqrt[3]{m} + 2V_S^m = a_1 \sqrt[3]{m} + a_2 m \quad (I4)$$

В последнем выражении a_1 является теоретической постоянной, зависящей только от типа электролита и a_2 - пропорциональна величине V_S , представляющей специфический параметр для каждого электролита.

Теперь можно найти уравнение для концентрационной зависимости практических осмотических коэффициентов путем подстановки уравнения (I4) в (II) и проведения аналитического интегрирования в последнем:

$$\begin{aligned}\Phi &= 1 + \frac{1}{m} \int_0^m d(a_1 \sqrt[3]{m} + a_2 m) = \\ &= 1 + \frac{a_1}{3m} \int_0^m m^{-2/3} dm + \frac{a_2}{m} \int_0^m a_2 m dm = 1 + \frac{a_1}{4} \sqrt[3]{m} + \frac{a_2}{2} m \quad (15)\end{aligned}$$

Отметим, что появилась очень интересная возможность проверки исходной структурной теории растворов на основе сравнения экспериментальных коэффициентов активности и осмотических коэффициентов с однозначно заданными функциями от концентрации электролита в растворе. Действительно, путем ком-

бинирования уравнений (I4) и (I5) можно получить простые однопараметровые зависимости

$$\Phi - \frac{1}{2} \ln \gamma_{\pm} = 1 - \frac{a_1}{4} \sqrt[3]{m} \quad (I6)$$

и
$$\Phi - \frac{1}{4} \ln \gamma_{\pm} = 1 + \frac{a_2}{4} m \quad (I7)$$

которые по отдельности содержат только один неизвестный параметр a_1 или a_2 , соответственно. Некоторые примеры соблюдения таких зависимостей для сильных электролитов в водных растворах приведены на рис. 1 (уравнение (I6)) и рис. 2. и 3. (уравнение (I7)).

Важно отметить, что первое из этих уравнений универсально для всех электролитов данного зарядного типа, так как a_1 является такой универсальной постоянной. С другой, наклон зависимости (I7) передает величину характерного объема V_S для данного электролита:

$$V_S = \frac{2 \cdot a_2}{4} = \frac{a_2}{2} \quad (I8)$$

Результаты статистической обработки экспериментальных данных ²²⁻⁻²⁹, согласно уравнениям:

$$\Phi - \frac{1}{2} \ln \gamma_{\pm} = \alpha_0 + \alpha_1 \sqrt[3]{m} \quad (I9)$$

и
$$\Phi - \frac{1}{4} \ln \gamma_{\pm} = \beta_0 + \beta_1 m \quad (20)$$

приведены в таблицах I и 2, соответственно.

Допускается некоторое отличие значения отрезка ординаты (α_0 и β_0) от единицы, так как экспериментальные значения Φ и γ_{\pm} стандартизованы в отношении гипотетического идеального состояния, которое может не совпадать теоретическим стандартным состоянием, вытекающим из уравнений (I6) и (I7).

Практически для всех исследованных электролитов получены хорошие показатели статистических критериев для соблюдения линейной зависимости ($r > 0,99$, $s < 0,01$). Наклон зависимости (I9) α_1 остается примерно постоянным для всех

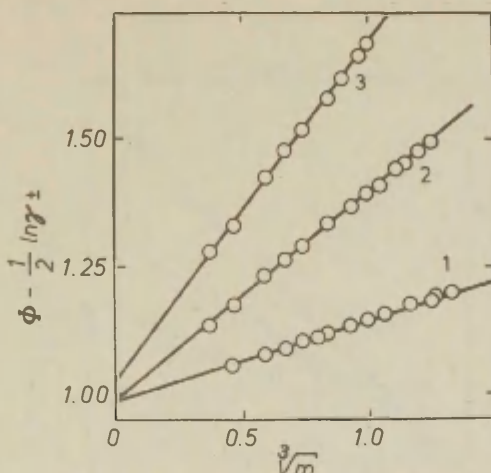


Рис. 1. Соблюдение линейной зависимости (16) для сильных электролитов в водных растворах (1 - 1:1-электролиты, 2 - 2:1-электролиты, 3 - 3:1-электролиты).

электролитов данного зарядного типа и близки к его теоретическому значению, которое равно:

$$\alpha_1 = 0.1668 \text{ для } 1:1\text{-электролитов}$$

$$\alpha_1 = 0.3818 \text{ для } 2:1\text{-электролитов}$$

$$\alpha_1 = 0.6268 \text{ для } 3:1\text{-электролитов}$$

Согласие результатов обработки экспериментальных данных с теорией можно считать хорошим, особенно если иметь в виду приближения, сделанные при выводе исходного уравнения (II) и небольшое различие между молярной и моляльной шкалами концентрации электролита. Поэтому вычисленные из зависимостей (20) специфические параметры электролитов V_S по своей абсолютной величине несколько ниже, чем полученные в результате точной обработки данных только по коэффициентам активности^{2, 4}.

Для 1:1 электролитов

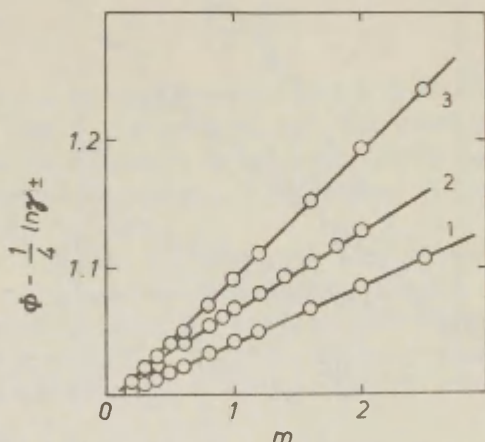


Рис. 2. Соблюдение линейной зависимости (17) для некоторых I:I-электролитов в водных растворах (1- NaCl, 2 - NaI, 3 - I₄Br)

$$V_S = 2 \beta_1 \quad (21)$$

и для 2:I электролитов

$$V_S = \beta_1 \quad (22)$$

предполагая, чтобы объемы V_S выражены были в одинаковом масштабе, исходя из концентрации анионов в растворе. Вычисленные согласно уравнениям (21) и (22) значения V_S для некоторых электролитов, приведены в табл. 3. Отметим хорошее общее согласие этих величин с ранее полученными значениями^{2, 4} (см. рис. 4).

Ранее предложены следующие простые зависимости V_S -параметров от строения электролита³⁰:

$$V_{S(ij)} = V_{S(oj)} + q_j \sigma_i \quad (23)$$

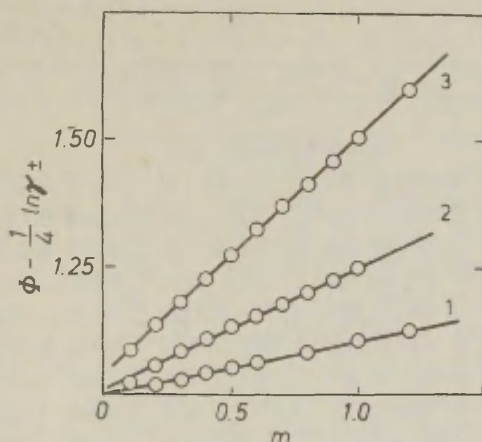


Рис. 3. Соблюдение линейной зависимости (I7) для некоторых многовалентных электролитов в водных растворах (1- Li_2SO_4 , 2- MgCl_2 , 3- CrCl_3).

где i и j обозначают индексы катиона и аниона, соответственно, а σ_i является параметром, связанным с его электростатической свободной энергией в растворе в виде*:

$$\sigma_i = \frac{z_i e^2}{r_i} \quad , \quad (24)$$

где z_i является ионным зарядом катиона, а r_i -- его кристаллографическим радиусом. Величины $v_{S(oj)}$ и φ_j представ-

* Электростатическая энергия иона в растворе определяется по Борну как $(z_i e)^2 / r_i$. Однако использование параметра σ_i в приведенном виде связано с тем, что при шаклировании v_S -параметров несимметричных электролитов были получены величины v_S / z_i (ср. ур. (21) и (22)).

Таблица I

Результаты обработки экспериментальных данных методом
наименьших квадратов согласно уравнению (I9)

№ пп	Электро- литы	α_0	α_1	r^a	s^b	s_0^B
1	2	3	4	5	6	7
<u>I:I - электролиты</u>						
1. LiCl		0.986 \pm 0.002	0.161 \pm 0.002	0.9992	0.002	0.011
2. LiBr		0.978 \pm 0.001	0.169 \pm 0.001	0.9998	0.001	0.006
3. LiI		1.000 \pm 0.004	0.129 \pm 0.004	0.9944	0.003	0.033
4. LiOH		0.972 \pm 0.001	0.209 \pm 0.001	0.9998	0.001	0.005
5. LiNO ₃		0.988 \pm 0.002	0.157 \pm 0.002	0.9985	0.002	0.015
6. LiClO ₄		0.993 \pm 0.002	0.141 \pm 0.002	0.9992	0.001	0.011
7. LiCH ₃ COO		0.981 \pm 0.002	0.167 \pm 0.002	0.9987	0.002	0.014
8. NaF		0.978 \pm 0.001	0.173 \pm 0.001	0.9999	0.0004	0.004
9. NaCl		0.988 \pm 0.001	0.169 \pm 0.001	0.9999	0.0003	0.003
10. NaBr		0.983 \pm 0.001	0.163 \pm 0.001	0.9998	0.001	0.009
11. NaI		0.988 \pm 0.002	0.158 \pm 0.002	0.9990	0.002	0.012
12. NaOH		0.993 \pm 0.005	0.159 \pm 0.005	0.9936	0.004	0.033
13. NaNO ₃		0.973 \pm 0.001	0.180 \pm 0.001	0.9999	0.0004	0.003
14. NaClO ₃		0.979 \pm 0.001	0.168 \pm 0.001	0.9999	0.0005	0.004
15. NaClO ₄		0.982 \pm 0.001	0.164 \pm 0.001	0.9999	0.0005	0.004
16. NaSCN		0.993 \pm 0.002	0.147 \pm 0.002	0.9985	0.002	0.015
17. NaCH ₃ COO		0.993 \pm 0.003	0.150 \pm 0.003	0.9975	0.003	0.020
18. KF		0.978 \pm 0.001	0.174 \pm 0.001	0.9999	0.001	0.004
19. KCl		0.978 \pm 0.001	0.173 \pm 0.001	0.9999	0.001	0.004
20. KBr		0.979 \pm 0.001	0.169 \pm 0.001	0.9999	0.001	0.004
21. KI		0.980 \pm 0.001	0.167 \pm 0.001	0.9999	0.001	0.005
22. KOH		0.981 \pm 0.002	0.175 \pm 0.002	0.9993	0.002	0.011
23. KNO ₃		0.950 \pm 0.001	0.217 \pm 0.002	0.9997	0.001	0.007
24. KClO ₃		0.976 \pm 0.001	0.176 \pm 0.001	0.9999	0.0003	0.005
25. KSCN		0.986 \pm 0.004	0.173 \pm 0.005	0.9957	0.004	0.026
26. KCH ₃ COO		0.996 \pm 0.002	0.145 \pm 0.002	0.9986	0.002	0.015
27. RbF		1.003 \pm 0.003	0.144 \pm 0.004	0.9962	0.003	0.024

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7
28. RbCl		0.972 \pm 0.001	0.183 \pm 0.001	0.9999	0.001	0.004
29. RbBr		0.970 \pm 0.001	0.188 \pm 0.001	0.9999	0.0004	0.003
30. RbI		0.968 \pm 0.001	0.189 \pm 0.001	0.9999	0.001	0.005
31. RbNO ₃		0.950 \pm 0.003	0.222 \pm 0.004	0.9987	0.003	0.017
32. CsF		0.993 \pm 0.003	0.156 \pm 0.004	0.9975	0.003	0.023
33. CsCl		0.957 \pm 0.003	0.209 \pm 0.003	0.9990	0.002	0.015
34. CsBr		0.955 \pm 0.004	0.210 \pm 0.003	0.9984	0.003	0.019
35. CsI		0.961 \pm 0.003	0.204 \pm 0.003	0.9992	0.002	0.016
36. CsNO ₃		0.972 \pm 0.016	0.197 \pm 0.020	0.9657	0.011	0.098
37. NH ₄ Cl		0.977 \pm 0.001	0.175 \pm 0.001	0.9999	0.0002	0.002
38. NH ₄ Br		0.993 \pm 0.001	0.169 \pm 0.001	0.9998	0.001	0.005
39. NH ₄ NO ₃		0.976 \pm 0.001	0.189 \pm 0.001	0.9997	0.001	0.007

2:I - электролиты

40. MgCl ₂		1.006 \pm 0.004	0.387 \pm 0.005	0.9992	0.003	0.014
41. MgBr ₂		1.003 \pm 0.003	0.390 \pm 0.004	0.9996	0.002	0.010
42. MgI ₂		0.996 \pm 0.003	0.380 \pm 0.004	0.9995	0.002	0.011
43. Mg(NO ₃) ₂		1.008 \pm 0.006	0.389 \pm 0.008	0.9984	0.004	0.020
44. Mg(ClO ₄) ₂		1.010 \pm 0.003	0.356 \pm 0.004	0.9995	0.002	0.011
45. CaCl ₂		1.007 \pm 0.004	0.391 \pm 0.005	0.9993	0.003	0.013
46. CaBr ₂		0.998 \pm 0.004	0.399 \pm 0.005	0.9995	0.002	0.011
47. CaI ₂		1.004 \pm 0.003	0.381 \pm 0.004	0.9996	0.002	0.011
48. Ca(NO ₃) ₂		1.003 \pm 0.007	0.409 \pm 0.008	0.9984	0.004	0.020
49. Ca(ClO ₄) ₂		1.012 \pm 0.004	0.364 \pm 0.005	0.9992	0.003	0.014
50. SrCl ₂		1.004 \pm 0.004	0.393 \pm 0.005	0.9994	0.003	0.013
51. SrBr ₂		0.999 \pm 0.006	0.398 \pm 0.009	0.9988	0.003	0.022
52. Sr(NO ₃) ₂		1.017 \pm 0.014	0.388 \pm 0.017	0.9927	0.009	0.043
53. Sr(ClO ₄) ₃		1.001 \pm 0.005	0.405 \pm 0.006	0.9993	0.003	0.015
54. BaCl ₂		0.998 \pm 0.005	0.404 \pm 0.006	0.9990	0.003	0.016
55. BaBr ₂		1.002 \pm 0.005	0.396 \pm 0.006	0.9990	0.003	0.016
56. BaI ₂		1.035 \pm 0.007	0.356 \pm 0.009	0.9976	0.004	0.025
57. Ba(NO ₃) ₂		1.003 \pm 0.005	0.379 \pm 0.008	0.9995	0.003	0.012
58. Ba(ClO ₄) ₂		1.005 \pm 0.006	0.391 \pm 0.008	0.9985	0.004	0.019

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7
59. FeCl_2		1.002 ± 0.004	0.395 ± 0.005	0.9994	0.003	0.012
60. MnCl_2		1.009 ± 0.005	0.385 ± 0.006	0.9989	0.003	0.016
61. NiCl_2		1.004 ± 0.004	0.393 ± 0.005	0.9992	0.003	0.014
62. CoBr_2		1.002 ± 0.004	0.391 ± 0.005	0.9994	0.002	0.012
63. CoI_2		0.999 ± 0.005	0.389 ± 0.007	0.9988	0.003	0.017
64. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		1.005 ± 0.005	0.390 ± 0.007	0.9988	0.003	0.017

I:2 - электролиты

65. Li_2SO_4		0.992 ± 0.002	0.429 ± 0.002	0.9999	0.002	0.004
66. Na_2SO_3		1.045 ± 0.015	0.425 ± 0.019	0.9921	0.010	0.044
67. Na_2SO_4		0.976 ± 0.002	0.465 ± 0.002	0.9999	0.001	0.005
68. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		0.985 ± 0.003	0.447 ± 0.004	0.9997	0.002	0.009
69. Na_2CrO_4		0.987 ± 0.003	0.427 ± 0.004	0.9997	0.002	0.006
70. K_2SO_4		0.959 ± 0.003	0.511 ± 0.004	0.9998	0.002	0.006

3:I - электролиты

71. AlCl_3		1.071 ± 0.004	0.624 ± 0.005	0.9998	0.003	0.008
72. FeCl_3		1.187 ± 0.009	0.454 ± 0.009	0.9979	0.005	0.019
73. LaCl_3		1.085 ± 0.004	0.620 ± 0.006	0.9997	0.003	0.009
74. ScCl_3		1.083 ± 0.004	0.623 ± 0.006	0.9997	0.003	0.008
75. YCl_3		1.079 ± 0.004	0.631 ± 0.005	0.9998	0.003	0.008
76. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$		1.092 ± 0.005	0.607 ± 0.005	0.9996	0.003	0.009
77. $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$		1.012 ± 0.009	0.559 ± 0.013	0.9991	0.004	0.024

а -- коэффициент корреляции

б -- стандартное отклонение

в -- нормированное стандартное отклонение^I

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных данных методом
наименьших квадратов согласно уравнению (20)

№ пп	Электро- литы	β_0	β_1	r^a	S^b	S_0^b
1	2	3	4	5	6	7
<u>I:I - электролиты</u>						
1.	LiCl	0.994+ +0.001-	0.0856+ +0.0011	0.9990	0.002	0.013
2.	LiBr	0.990+ +0.001-	0.1007+ +0.0004-	0.9999	0.001	0.004
3.	LiI	1.002+ +0.002-	0.1016+ +0.0028-	0.9962	0.004	0.028
4.	LiOH	0.986+ +0.001-	0.0351+ +0.0006-	0.9985	0.001	0.016
5.	LiNO ₃	0.997+ +0.002-	0.0710+ +0.0015-	0.9970	0.003	0.022
6.	LiClO ₄	0.999+ +0.001-	0.1023+ +0.0011-	0.9993	0.003	0.011
7.	LiCH ₃ COO	0.995+ +0.001	0.0579+ +0.0013	0.9965	0.003	0.023
8.	NaF	0.989+ +0.001-	0.0225+ +0.0004-	0.9988	0.0004	0.018
9.	NaCl	0.993+ +0.001-	0.0454+ +0.0004-	0.9996	0.001	0.008
10.	NaBr	0.994+ +0.001-	0.0569+ +0.0008-	0.9988	0.002	0.014
11.	NaI	0.997+ +0.002-	0.0677+ +0.0014-	0.9973	0.003	0.020
12.	NaOH	0.999+ +0.001-	0.0541+ +0.0026-	0.9888	0.006	0.047
13.	NaNO ₃	0.988+ +0.001-	0.0118+ +0.0004-	0.9937	0.001	0.031
14.	NaClO ₃	0.992+ +0.001-	0.0200+ +0.0004-	0.9974	0.001	0.020
15.	NaClO ₄	0.994+ +0.001-	0.0334+ +0.0007-	0.9970	0.002	0.021
16.	NaSCN	0.999 +0.002	0.0518+ +0.0015-	0.9948	0.003	0.028

1	2	3	4	5	6	7
17. NaCH_3COO	$1.000++0.002-$	$0.0691++0.0018-$	0.9957	0.004	0.026	
18. KF	$0.990++0.001-$	$0.0505++0.0004-$	0.9996	0.001	0.007	
19. KCl	$0.991++0.001-$	$0.0311++0.0006-$	0.9978	0.001	0.018	
20. KBr	$0.992++0.001-$	$0.0340++0.0007-$	0.9969	0.002	0.022	
21. KI	$0.994++0.001-$	$0.0397++0.0012-$	0.9953	0.002	0.029	
22. KOH	$0.991++0.001-$	$0.0863++0.0010-$	0.9991	0.002	0.012	
23. KNO_3	$0.977++0.001-$	$-0.0169++0.0005-$	0.9938	0.001	0.032	
24. K_2O	$0.989++0.001-$	$-0.0323++0.0013-$	0.9961	0.001	0.039	
25. KSCN	$0.995++0.002-$	$0.0274++0.0012-$	0.9868	0.003	0.045	
26. KCH_3COO	$1.000++0.002-$	$0.0765++0.0015-$	0.9974	0.003	0.020	
27. RbF	$1.005++0.002-$	$0.0466++0.0020-$	0.9884	0.004	0.042	
28. RbCl	$0.988++0.001-$	$0.0305++0.0005-$	0.9982	0.001	0.017	
29. RbBr	$0.989++0.001-$	$0.0279++0.0006-$	0.9972	0.001	0.021	
30. RbI	$0.988++0.001-$	$0.0282++0.0004-$	0.9984	0.001	0.016	
31. RbNO_3	$0.978++0.001-$	$-0.0200++0.0013-$	0.9827	0.002	0.062	
32. CsF	$1.001++0.002-$	$0.0609++0.0024-$	0.9933	0.005	0.039	
33. CsCl	$0.981++0.001-$	$0.0281++0.0008-$	0.9944	0.002	0.029	
34. CsBr	$0.981++0.001-$	$0.0249++0.0009-$	0.9935	0.002	0.0038	
35. CsI	$0.983++0.001-$	$0.0196++0.0007-$	0.9944	0.001	0.035	
36. CsNO_3	$0.987++0.007-$	$-0.0369++0.0106-$	0.7960	0.011	0.178	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
37.	NH_4Cl	$0.989++0.001-$	$0.0320++0.0004-$	0.9991	0.001	0.013
38.	NH_4Br	$0.998++0.001-$	$0.0304++0.0005-$	0.9981	0.002	0.016
39.	NH_4NO_3	$0.990++0.001-$	$0.0031++0.0008-$	0.9269	0.001	0.113

2:1 - электролиты

40.	MgCl_2	$1.005++0.003-$	$0.2454++0.0043-$	0.9988	0.004	0.017
41.	MgBr_2	$1.004++0.002-$	$0.3003++0.0037-$	0.9994	0.003	0.012
42.	MgI_2	$1.001++0.002-$	$0.3347++0.0024-$	0.9998	0.002	0.007
43.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$1.009++0.004-$	$0.2281++0.0071-$	0.9962	0.006	0.031
44.	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$1.008++0.002-$	$0.3331++0.0035-$	0.9996	0.003	0.010
45.	CaCl_2	$1.005++0.003-$	$0.2167++0.0044-$	0.9984	0.004	0.015
46.	CaBr_2	$1.003++0.003-$	$0.2604++0.0040-$	0.9991	0.004	0.015
47.	CaI_2	$1.007++0.002-$	$0.2908++0.0038-$	0.9993	0.004	0.013
48.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$1.006++0.004-$	$0.1311++0.0071-$	0.9885	0.006	0.054
49.	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$1.010++0.003-$	$0.2856++0.0048-$	0.9989	0.004	0.017
50.	SrCl_2	$1.004++0.003-$	$0.1987++0.0045-$	0.9980	0.004	0.023
51.	SrBr_2	$1.003++0.004-$	$0.2367++0.0084-$	0.9969	0.005	0.036
52.	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$1.009++0.006-$	$0.0695++0.0084-$	0.9457	0.009	0.115
53.	$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	$1.006++0.004-$	$0.2801++0.0060-$	0.9984	0.005	0.021
54.	BaCl_2	$1.004++0.003-$	$0.1674++0.0050-$	0.9965	0.005	0.030

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7.
55. BaBr ₂	I.006+ ±0.004-	0.1984+ ±0.0059-	0.9965	0.005	0.030	
56. BaI ₂	I.021+ ±0.003-	0.2504+ ±0.0045-	0.9987	0.004	0.018	
57. Ba(NO ₃) ₂	I.015+ ±0.008-	-0.0341+ ±0.0037-	0.9882	0.003	0.056	
58. Ba(ClO ₄) ₂	I.009+ ±0.005-	0.2122+ ±0.0075-	0.9950	0.007	0.035	
59. FeCl ₂	I.003+ ±0.003-	0.2230+ ±0.0042-	0.9986	0.004	0.026	
60. MnCl ₂	I.007+ ±0.003-	0.2015+ ±0.0053-	0.9973	0.005	0.026	
61. NiO ₁₂	I.004+ ±0.003-	0.2363+ ±0.0043-	0.9987	0.004	0.018	
62. CoBr ₂	I.004+ ±0.003-	0.2896+ ±0.0040-	0.9992	0.004	0.014	
63. CoI ₂	I.003+ ±0.002-	0.3481+ ±0.0030-	0.9997	0.003	0.009	
64. Co(NO ₃) ₂	I.006+ ±0.003-	0.2080+ ±0.0054-	0.9973	0.005	0.026	

1:2 - электролиты

65. Li ₂ SO ₄	I.004+ ±0.001-	0.0959+ ±0.0009-	0.9996	0.003	0.009
66. Na ₂ SO ₃	I.031+ ±0.006-	0.0547+ ±0.0093-	0.9002	0.008	0.154
67. Na ₂ SO ₄	0.989+ ±0.001-	0.0520+ ±0.0019-	0.9946	0.002	0.037
68. Na ₂ S ₂ O ₃	0.994+ ±0.002-	0.0739+ ±0.0034-	0.9915	0.003	0.046
69. Na ₂ CrO ₄	0.996+ ±0.002-	0.0798+ ±0.0034-	0.9927	0.003	0.043
70. K ₂ SO ₄	0.983+ ±0.003-	0.0844+ ±0.0061-	0.9872	0.003	0.071

3:1 - электролиты

71. AlCl ₃	I.035+ ±0.003-	0.5154+ ±0.0050-	0.9997	0.004	0.009
-----------------------	-------------------	---------------------	--------	-------	-------

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
72.	FeCl_3	$\begin{matrix} \text{I.089+} \\ \pm 0.003- \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.2278+ \\ \pm 0.0031- \end{matrix}$	0.9990	0.005	0.013
73.	LaCl_3	$\begin{matrix} \text{I.050+} \\ \pm 0.004- \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.3765+ \\ \pm 0.0067- \end{matrix}$	0.9991	0.005	0.015
74.	ScCl_3	$\begin{matrix} \text{I.045+} \\ \pm 0.003- \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.4499+ \\ \pm 0.0042- \end{matrix}$	0.9996	0.004	0.009
75.	YCl_3	$\begin{matrix} \text{I.046+} \\ \pm 0.003- \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.4173+ \\ \pm 0.0049- \end{matrix}$	0.9994	0.005	0.012
76.	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\begin{matrix} \text{I.041+} \\ \pm 0.002- \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.4736+ \\ \pm 0.0029- \end{matrix}$	0.9998	0.003	0.006
77.	$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	$\begin{matrix} 0.9939+ \\ \pm 0.0057- \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.6198+ \\ \pm 0.0091- \end{matrix}$	0.9991	0.008	0.015

а--в - См. соответствующие примечания в табл. I.

чают характерные постоянные для данного аниона.

Применимость уравнения (23) можно проверить как соблюдение линейных зависимостей между $V_S(ij)$ и σ_i для серий электролитов с общим анионом. Результаты статистической обработки данных по этому принципу приведены в табл. 4. Наклоны зависимости (23) Q_j несколько меньше, чем ранее опубликованные значения³⁰, но показатели статистического качества корреляций имеют практически такие же значения. Можно отметить линейную зависимость, в свою очередь, между полученными величинами Q_j и параметрами электростатической свободной энергии анионов:

$$\sigma_j = \frac{z_j e^2}{r_j} \quad , \quad (25)$$

где r_j обозначает кристаллографический или термохимический радиус аниона (см. рис. 5). Эта зависимость характеризуется следующими параметрами линейной регрессии:

Таблица 3

Значения $V_{S(ij)}$, полученные из результатов совместной обработки коэффициентов активности и осмотических коэффициентов, согласно уравнению (21)

Анион Катион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	CH ₃ COO ⁻
Li ⁺	-	0.171	0.201	0.203	0.070	0.142	0.205	0.116
Na ⁺	0.045	0.095	0.114	0.135	0.108	0.023	0.067	0.138
K ⁺	0.101	0.062	0.068	0.079	0.173	-0.034	-	0.153
Rb ⁺	0.093	0.061	0.056	0.056	-	-0.040	-	-
Cs ⁺	0.121	0.056	0.050	0.039	0.212	-0.074	-	-
Mg ²⁺	-	0.245	0.300	0.335	-	0.228	0.333	-
Ca ²⁺	-	0.217	0.260	0.291	-	0.131	0.286	-
Sr ²⁺	-	0.199	0.237	0.269	-	0.070	0.280	-
Ba ²⁺	-	0.167	0.198	0.250	-	-0.034	0.212	-

$$\rho_j = (0,834 \pm 0,045) - (1,338 \pm 0,078)\delta_j \quad (26)$$

$$(r = 0,990, s = 0,024, s_0 = 0,058)$$

Исходя из соблюдения последнего уравнения, можно переписать уравнение (23) в виде

$$V_{S(ij)} = V_{S(oj)} + 0,834\delta_i - 1,388\delta_i\delta_j \quad (27)$$

или формально как³⁰:

$$V_{S(ij)} = V_{S(oj)}^0 + \rho_j^0\delta_j + \rho_i^0\delta_i + \alpha\rho_j^0\rho_i^0\delta_j\delta_i, \quad (28)$$

где ρ_i^0 и ρ_j^0 являются параметрами чувствительности к электростатическому взаимодействию между ионами и растворителем, а $V_{S(oj)}^0$ может быть связан со способностью анионов образовать водородные связи с молекулами воды. Значение $\rho_i^0 = 0.834$ из уравнения (27). Нормируя $\alpha=1$, можно вычислить $\rho_j^0 = -0.802$, исходя из уравнения (26).

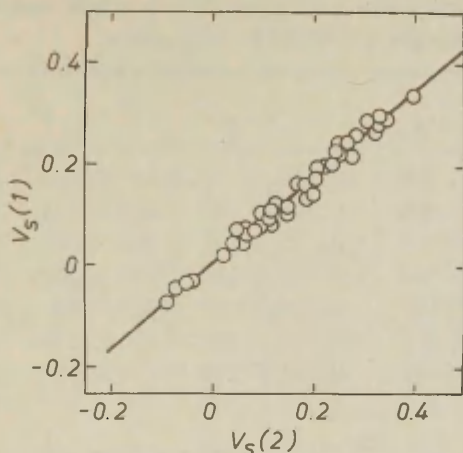


Рис. 4. Пропорциональная зависимость между параметрами переструктурирования, вычисленными в данной работе ($V_S(1)$) и значениями, полученными из обработки только данных по коэффициентам активности^{2, 4} ($V_S(2)$).

В пределах экспериментальных погрешностей полученное значение равно аналогичной величине для катионов ρ_i^+ , взятых с обратным знаком. Поэтому эффект анионов и катионов на структуру воды оказывается существенно антисимметричным. Абсолютное же значение этого эффекта, однако, примерно одинаково для ионов равных размеров. Этот результат представляется довольно неожиданным, так как сольватацию разноименно заряженных ионов часто рассматривают в рамках разных возможных механизмов³¹⁻⁻³⁴. Отметим, однако, что обсуждаемый эффект связан только с электростатической поляризацией растворителя и не учитывает возможное образование водородной связи или других общих кислотно-основных взаимодействий.

С формальной точки зрения для анионов надо предполагать существование еще только одного дополнительного типа

Таблица 4

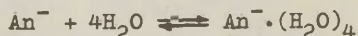
Результаты статистической обработки линейных зависимостей (23) для серии электролитов с общим анионом методом наименьших квадратов

Анион	$V_{S(Oj)}$	ρ_j	r^a	s^b	s_o^B
F^-	0.212 ± 0.026	-0.158 ± 0.033	0.957	0.012	0.099
Cl^-	-0.026 ± 0.009	0.125 ± 0.007	0.991	0.011	0.052
Br^-	-0.047 ± 0.015	0.155 ± 0.011	0.984	0.017	0.066
I^-	-0.065 ± 0.023	0.189 ± 0.016	0.975	0.027	0.083
OH^-	0.265 ± 0.036	-0.124 ± 0.032	0.937	0.027	0.147
NO_3^-	-0.181 ± 0.011	0.194 ± 0.010	0.996	0.008	0.051
ClO_4^-	-0.148 ± 0.044	0.231 ± 0.027	0.974	0.032	0.083
CH_3COO^-	0.182 ± 0.003	-0.040 ± 0.003	0.998	0.002	0.061

a--в - См. соответствующие примечания в табл. I.

взаимодействий между ними и растворителем. Величина этого эффекта определена параметрами $V_{S(Oj)}^o$, характерными для каждого индивидуального аниона.

Можно привести интересный довод в пользу того, что этот эффект связан с образованием водородной связи между анионами и молекулами воды. Исходя из данных масс-спектрометрических измерений³⁵, можно вычислить свободную энергию взаимодействия анионов с молекулами воды в первой координационной сфере. Рассматриваемые анионы имеют электронную структуру идеальных газов и поэтому способны к образованию до четырех водородных связей с молекулами воды. Следовательно, имеется возможность использовать свободные энергии $\Delta G_{O,4}$ для разных анионов, соответствующие процессу:



Теперь можно отметить простую пропорциональную зависимость

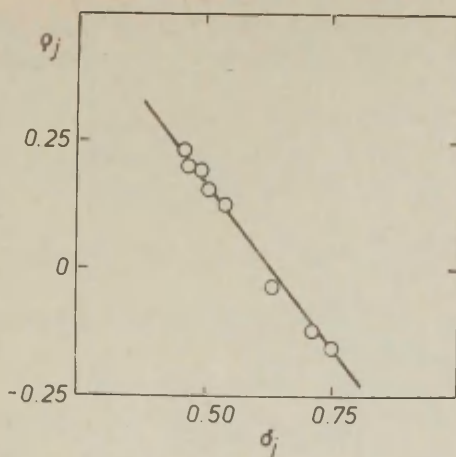


Рис. 5. Линейная зависимость между параметрами ρ_j и σ_j для анионов в водных растворах.

между параметрами $v_{S(oj)}^0$ и величинами $\Delta G_{0,4}$ (см. рисунок 6). Наклон этой зависимости в шкале свободных энергий равен 0,0125. При обсуждении этого значения нам хотелось бы напомнить наши более ранние работы^{36, 37}, где водородная связь, в частности между неорганическими анионами и молекулой воды, рассматривалась с точки зрения простой электростатической модели, в которой анион рассматривался точечным зарядом, а молекула воды — совокупностью дробных зарядов. При этом вычисленные значения энергий гидратации совпадали с их экспериментальными величинами в газовой фазе. Если учитывать эту электростатическую модель, небезынтересно отметить, что вышеприведенное значение наклона между свободными энергиями гидратации (образования водородной связи) в газовой фазе и в воде точно соответствует значению отношения диэлектрических постоянных этих сред ($1/80$). Это можно считать и случайным совпадением. Однако скорее всего это говорит в пользу простой электростатичес-

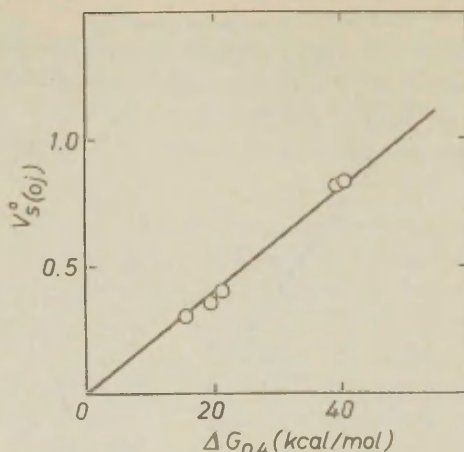


Рис. 6. Линейная зависимость величин $V_S^o(oj)$ от свободной энергии гидратации анионов в газовой фазе с учетом первой координационной сферы $\Delta G_{O,4}$ ³⁵.

кой модели водородной связи. Сам же факт существования зависимости между величинами $V_S^o(oj)$ и $\Delta G_{O,4}$, однако, указывает, что численное значение первой из них в существенной степени определяется образованием водородной связи между анионом и молекулами воды в растворе.

Литература

1. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., 21, 168, (1984).
2. T. Hurlen, Acta Chem. Scand., A35, 587(1981).
3. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Реакц. способн. орг. соед., 21, 339 (1984).
4. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Реакц. способн. орг. соед., 22, 339, (1985).

5. H.S. Frank, P.T. Thompson, J. Chem. Phys., 31, 1086 (1959)
6. J.E. Desnoyers, B.E. Conway, J. Phys. Chem., 68, 2305 (1964).
7. L. Bahe, J. Phys. Chem., 76, (7), 1062 (1972).
8. I. Ruff, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, 73, 1858 (1977).
9. I. Ruff, K. Gombos, G. Palinkas, Magy. Kem. Foly., 88, 7 (1982).
10. R.M. Pytkowicz, K. Johnson, C. Curtis, Geochem. J., 11, 1 (1977).
11. R.M. Pytkowicz, K. Johnson, гл. 8 в "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", Vol.1. Ed. R.M. Pytkowicz, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979.
12. G.W. Murphy, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, 78, 881 (1982).
13. J. Nanda, Proc. Indian Natn. Sci. Acad., 48, 584 (1982).
14. Е.М. Кузнецова. Ж. физ. химии, 58, 1286 (1984).
15. Е.М. Кузнецова. Докл. АН СССР, 264, 360 (1982).
16. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., 22, 361 (1985)
17. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., 24, 185 (1923).
18. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. Изд. ИЛ., М., 1963.
19. Н.А. Измайлов. Электрохимия растворов. "Химия", М., 1966.
20. J. Celeda, Sb. Vysoke Skoly Chem.-Tech. Praze, B11, 29 (1967).
21. М.М. Карельсон, В.А. Пальм. Теорет. и эксп. химия, I4, 781 (1978).
22. Справочник по электрохимии, под. ред. А.М. Сухотина. "Химия", Л., 1981.
23. И.Е. Вознесенская. В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов", стр. 171, "Химия", Л., 1968.
24. D. Dobos, Electrochemical Data, Akad. Kiado, Budapest, 1975.
25. B.R. Staples, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, 385 (1977).
26. R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 263 (1978).
27. R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, (4), 963 (1979).

28. R.N. Goldberg, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 1005(1979).
29. R.N. Goldberg, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10,1(1981).
30. М.М. Карельсон. Реакц.способн.орг.соед.,22, 373 (1985).
31. Дж. Гордон. Органическая химия растворов электролитов. М., "Мир", 1979.
32. К.П. Миденко, Г.М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. "Химия", Л., 1968.
33. Г.А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. " Химия", Л., 1973.
34. J.E. Desnoyers, C. Jolicoeur, Compr. Treat. Electrochem., 5, 1(1983).
35. P. Kebarle, гл. 7 в "Ion-Molecule Reactions", Ed. J.L. Franklin, Plenum Press, New York, 1972.
36. М.М. Карельсон, В.А. Палым. Реакц. способн. орг. соед., II, 663 (1975).
37. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., II, 675(1975).

УДК 541.542

КОМПЛЕКС РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ
ДЛЯ УСТРОЙСТВА ОСТАНОВЛЕННОЙ СТРУИ

В.О. Пихл, А.Э. Пихл, М.Х. Мийль

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, 202400 гор. Тарту, Эст.ССР

Поступило 20 декабря 1985 г.

Разработано и реализовано устройство для запоминания, хранения и обработки при помощи ЭВМ результатов кинетических измерений, осуществляемых при помощи метода остановленной струи со спектрофотометрической регистрацией.

В целях усовершенствования метода остановленной струи, описанной нами ранее¹, разработана новая, более точная и современная регистрирующая часть установки. Последняя (рисунк 1) состоит из фотоэлектрического умножителя (ФЭУ) (1) с блоком питания (2), усилителя тока ФЭУ (3) с возможностью коррекции начального смещения выходного сигнала усилителя при помощи цифроаналогового преобразователя (ЦАП-1) (4), аналого-цифрового преобразователя (АЦП) (5), буферного запоминающего устройства (БЗУ) (6), цифроаналогового преобразователя (ЦАП-2) (7), коммутатора сигнала (8), осциллографа (9), времязадающего устройства (таймера) (10) и интерфейса (14) для ЭВМ (15) ("Т5 ВСМ-5" или "Электроника ДЗ-28"). Ток от ФЭУ подается через усилитель на вход АЦП, где преобразуется в цифровой двоично-десятичный код, выдаваемый через промежутки времени, задаваемые таймером. Для визуального наблюдения аналоговый сигнал от выхода усилителя ФЭУ можно переключать при помощи коммутатора непосредственно во вход ос-

2) В пакетном режиме -- через запрограммированные ранее промежутки времени таймер выдает серии (пакеты), состоящие из 8 импульсов. Промежуток времени между импульсами в пакете составляет 100 мксек. Промежутки времени между пакетами могут варьироваться от 100 мксек до 6,4 сек и устанавливаются программой ЭВМ. Пакетный режим успешно служит в целях усреднения сигнала, позволяя тем самым отфильтровать случайные шумовые выбросы.

Информация от АЦП запоминается в БЗУ с емкостью $1\text{К} \times 12$ бит ($K = 2^{10}$), либо в запоминающем устройстве ЭВМ. После заполнения БЗУ установка автоматически переходит в режим циклической выдачи информации из БЗУ на ЦАП-2. Вывод ЦАП-2 соединен с осциллографом для визуального наблюдения кинетической кривой, накопленной в БЗУ. По команде от ЭВМ содержание БЗУ записывается в запоминающее устройство (ЗУ) ЭВМ. Далее информация записывается для хранения на магнитную ленту и вычисляется константа скорости реакции, используя соответствующую программу, введенную в ЭВМ.

Для проверки регистрирующей системы (кроме ФЭУ) использовался специальный имитатор, принципиальная схема которого приведена на рис. 2. Конденсатор с емкостью C , заряженный до напряжения U_0 (верхнее положение переключателя) разряжается через сопротивление R (нижнее положение переключателя) по закону

$$U = U_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$\text{где } k = \frac{1}{RC} \quad (2)$$

Операционный усилитель устраняет влияние измерительного комплекса на величины R и C , которые сохраняют в схеме номинальные значения. Поэтому заданное значение k можно вычислить согласно уравнению (2). Изменяя величины R и C могут быть получены разные значения для k . Одновременно с переводом переключателя в нижнее положение через контакты K подается запускающий импульс для времязадающего устройства и начинается регистрация напряжения U во времени.

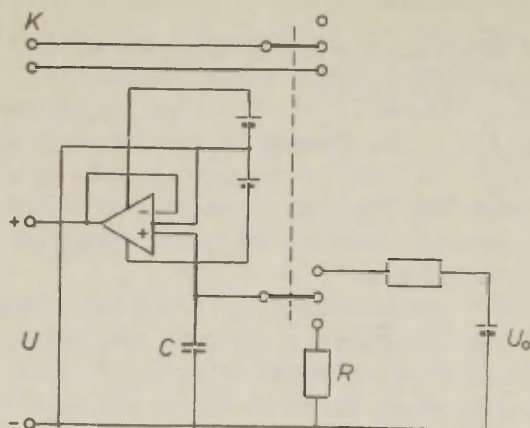


Рис. 2. Принципиальная схема имитатора.

Из этих данных можно вычислить k согласно уравнению (1). Последнее идентично с химическим уравнением для реакции первого порядка. Это дает возможность вычислить значения k согласно программе ЭВМ, составленной для вычисления констант скоростей первого порядка.

В табл. I заданные (вычисленные по уравнению (2)) значения k сопоставлены со значениями, вычисленными измерительным комплексом. Видно, что эти величины хорошо совпадают друг с другом.

Таблица I

Значения константы k , вычисленные по уравн. (2) и измерительным комплексом. Доверительный уровень 95%, n -- число опытов., $\%$ -- относительная погрешность в %.

№ п/п	R	C	Значение k		$S^{\%}$	n
			по уравн. 2	вычисленные по прогр. ЭВМ		
1.	1,120 MΩ	0,240 μF	3,720	3,696±0,002	0,65	12
2.	1,120 MΩ	0,00390 μF	270,6	268,1±0,2	0,92	14

Литература

1. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, В.О. Пихл. Реакц. способн. орг. соедин., 3(59), 335 (1979).

УДК 541.127:547.332

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ

Х. Фенилнитрометан и фенилнитрометан- d_2 в смесях
диметилформамид - вода.

А.Э. Пихл, В.О. Пихл

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, 202400 гор. Тарту, Эст.ССР

Поступило 20 декабря 1985 г.

Методом остановленной струи изучена кинетика ионизации фенилнитрометана и фенилнитрометана- d_2 с гидроксидным ионом в водном диметилформамиде (от 10 до 50 объемн. % ДМФ) при 25°C. Установлено, что первичный кинетический изотопный эффект (КИЭ) монотонно убывает с ростом содержания ДМФ в смеси.

Исследование кинетики ионизации фенилнитрометана и фенилнитрометана- d_2 под действием NaOH в воде и в 50% водном диметилформамиде¹ показало, что при переходе от воды к 50%-ному ДМФ кинетический изотопный эффект (КИЭ) убывает от 7,4 до 1. В целях более детального изучения связи между содержанием апротонного растворителя и величиной КИЭ, нами было предпринято дополнительное изучение кинетики ионизации фенилнитрометана и фенилнитрометана- d_2 под влиянием OH^- иона в смесях воды и ДМФ при содержаниях 10, 20 и 40% ДМФ.

Экспериментальная часть

Использованные нами реактивы описаны ранее¹.

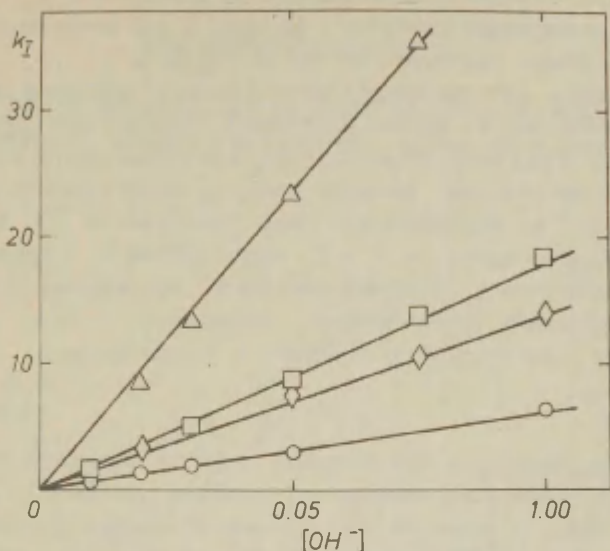


Рис. 1. Зависимость k_T^H или k_T^D от OH^- при $25^\circ C$ для фенилнитрометана (\square , Δ) и дейтерофенилнитрометана (\circ , \diamond) в 20% и 40% смесях диметилформид - вода.

Измерения скорости ионизации проведены по методике остановленной струи, в основном описанной нами ранее². Однако система регистрации кинетических кривых была существенно усовершенствована. Вместо фотографической методики нами была разработана³ система регистрации и обработки кинетических кривых с использованием вычислительной машины.

Измерения проводили в псевдомолекулярных условиях при 4--6 разных концентрациях OH^- . Постоянная концентрация электролита (0,1M) поддерживалась путем добавления NaCl. Рабочая длина волны выбиралась в промежутке 296--305 нм, в зависимости от содержания ДМФ в смеси. Учитывался температурный эффект при смешивании растворителей, константы ско-

рости первого порядка (k_I) измерены при 25°C путем выбора подходящей температуры термостатирования. Бимолекулярные константы скорости были вычислены из зависимости $k_I - [\text{OH}^-]$ методом наименьших квадратов. На рис. I для иллюстрации приведены примеры зависимостей k_I от $[\text{OH}^-]$.

В целях дополнительной проверки новой методики регистрации кинетических кривых были также переизмерены константы скорости для ряда реакций, измеренных нами ранее или описанных в литературе. Повторно измерены константы скорости ионизации фенилнитрометана под влиянием OH^- в воде при 25°C, а также в 1:1 смеси ДМФ- H_2O . В обоих случаях наблюдается удовлетворительное совпадение с ранее опубликованными результатами. Измеренные в этой работе значения бимолекулярных констант и соответствующие значе-

Таблица I

Значения бимолекулярных констант скорости ионизации фенилнитрометана и фенилнитрометана- d_2 в смесях H_2O -ДМФ при 25°C в $\text{л моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ и значения КИЭ. Указаны среднеквадратические ошибки. n -- число разных концентраций OH^- , m -- общее число опытов. Указаны средние квадратические погрешности.

Растворитель	Моль% ДМФ	k_{II}^H моль л ⁻¹ . сек ⁻¹	n	m	k_{II}^D моль л ⁻¹ . сек ⁻¹	n	m	k^H/k^D
H_2O	0,00	151 ± 3^a			$20,4^a$			$7,4^a$
		151 ± 4^b	4	46	$19,3 \pm 0,4^b$	4	56	7,8
		150 ± 4	4	25	$21,1 \pm 1,0$	5	40	7,1
10% ДМФ	2,53	161 ± 3	5	40	$40,5 \pm 2,3$	5	35	4,0
20% ДМФ	5,52	190 ± 2	6	53	$62,1 \pm 2,3$	5	42	3,1
40% ДМФ	13,5	449 ± 2	4	30	$149,5 \pm 2,7$	5	42	3,0
50% ДМФ	18,9	1028 ± 16	3	24	1011 ± 28	3	18	1,02
50% ДМФ	18,9	1020 ± 20^b	3	30	990 ± 20^b	6	57	1,03 ^b

a -- из I^4
b -- из I^1

ния КИЭ приведены в табл. I.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены зависимости значений логарифмов бимолекулярных констант скорости от моль% ДМФ в смеси.

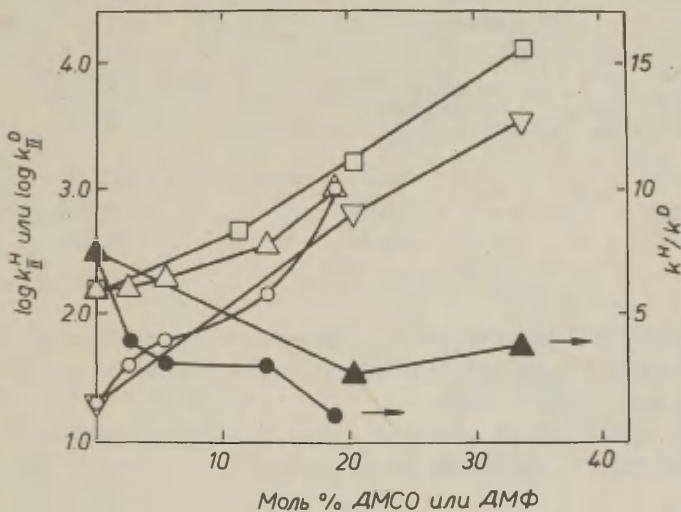


Рис. 2. А. Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скорости ($\lg k_{II}^H$ или $\lg k_{II}^D$ от моль% ДМСО (\square, \triangle) или ДМФ (\circ, ∇) в бинарной смеси.

Б. Зависимость кинетического первичного изотопного эффекта (k^H/k^D) для фенилнитрометана в ДМСО- H_2O (\bullet) и ДМФ- H_2O (\blacktriangle) от моль% апротонного растворителя.

Из табл. I и рис. 2 видно, что при содержании 50 объемн. % ДМФ скорости ионизации протий- и дейтеросоединения совпадают. В 50%-ной смеси ДМСО- H_2O $k^H/k^D = 2,7$ ¹. Для нитроэтана в аналогичных условиях $k^H/k^D = 9,7$ ² и по данным⁵ в 58%-ном ДМСО $k^H/k^D = 7,6$, но в смеси 1:1 ДМФ- H_2O было так-

же получено $k^H/k^D \approx 1^2$.

Известны⁶ сравнительные данные для H -функций в смесях ДМСО- H_2O и ДМФ- H_2O в присутствии 0,01М гидроокиси тетраметиламмония (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения H -функций для смесей вода - диполярный апротонный растворитель в присутствии 0,01М гидроокиси тетраметиламмония

Моль% дип. апр. раств.	водный диметил- формамид	водный диметил- сульфоксид
20	14,2	14,48
40	15,75	16,50
60	17,34	18,50

Видно, что эффективность диполярного апротонного растворителя при повышении основности среды убывает в последовательности ДМСО > ДМФ.

Приведены также значения ΔpK_a для фенилнитрометана в водном ДМСО, вычисленные по уравнению (1):

$$\Delta pK = pK_{OH}^O - H_- - \log(\{H_2O\}/\{OH^-\}) \quad , \quad (1)$$

используя значение $pK_a = 6,88$ в воде⁸ и значения H -функций, полученные линейной интерполяцией данных, опубликованных Боуденом⁹. При этом использовано также допущение Белла и Кокса¹⁰, что $H_- - \log [OH^-]$ при сравнительно малых концентрациях щелочи не зависит от концентрации OH^- . Используя данные для H -функций в смеси ДМФ- H_2O ⁶, нами были аналогичным образом вычислены значения ΔpK для фенилнитрометана в водном диметилформамиде. В табл. 3 приведены сравнительные данные ΔpK для фенилнитрометана в водном диметилсульфоксиде⁷ и в водном диметилформамиде (вычисленные нами).

Приведенные значения следует считать ориентировочными,

Таблица 3

Значения ΔpK для фенилнитрометана в водном диметилсульфоксиде⁷ и вычисленные нами величины для водного диметилформамида

Моль% ДМСО	ΔpK	Моль% ДМФ	ΔpK
0	-8,83	0	-8,83
11,24	-9,76	2,53	-8,99
20,21	-10,83	5,52	-9,15
33,63	-12,14	13,5	-9,95
		18,9	-10,47

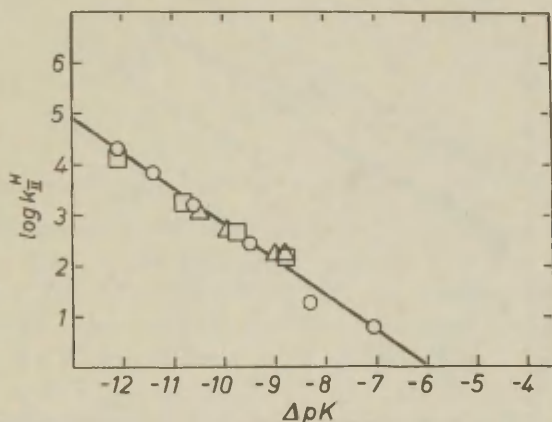


Рис. 3. Зависимость логарифма бимолекулярной константы скорости ионизации от ΔpK_a для нитроэтана в смешанном растворителе ДМСО-Н₂О(0), фенилнитрометана в ДМСО-Н₂О (Δ) и в ДМФ-Н₂О (\square).

так как значения функции H_- зависят от применяемых индикаторов^{II}. Однако значения H_- для OH^- в смесях H_2O -ДМСО, базирующиеся на ионизации замещенных флуоренов^{I2}, отличаются только на 0,4 единицы от таковых, полученных на основе данных по ионизации ароматических аминов⁹. Полученные нами значения ΔpK доходят на единую прямую зависимости $lg k_{II}^D$ от ΔpK , совместно с данными, опубликованными ранее^{I, I2} 2,5,7 (см. рис. 3), характеризуемую наклоном 0,7. Примерно такой же наклон получен для ионизации нитроалканов с аминами^{I3} ($\lambda = 0,6$), а также при построении шкалы кислотности, базирующейся на ионизации замещенных флуоренов ($\lambda = 0,65$).

Из сказанного следует, что полученные таким образом значения ΔpK для смешанных растворителей не могут быть слишком ошибочными.

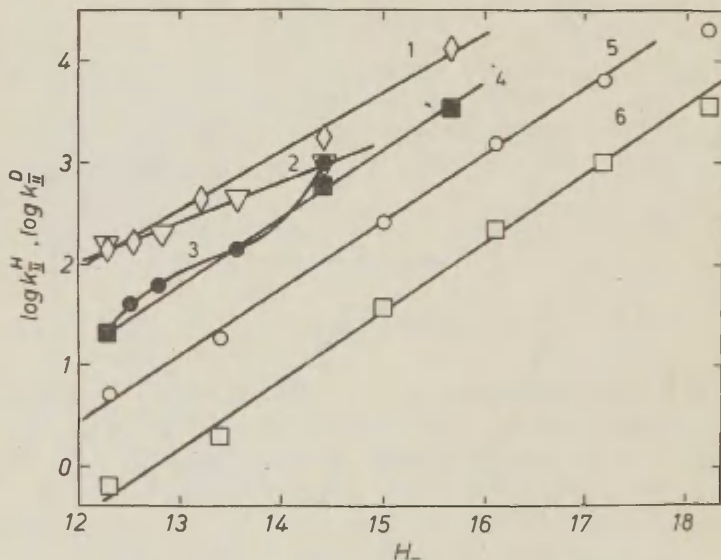


Рис. 4. Зависимость между значениями $lg k_{II}^H$ или $lg k_{II}^D$ и функцией H_- для ионизации нитроэтана в ДМСО- H_2O (○, □) и фенилнитрометана в ДМСО- H_2O (◇, ▽) и в ДМФ- H_2O (■, ●)

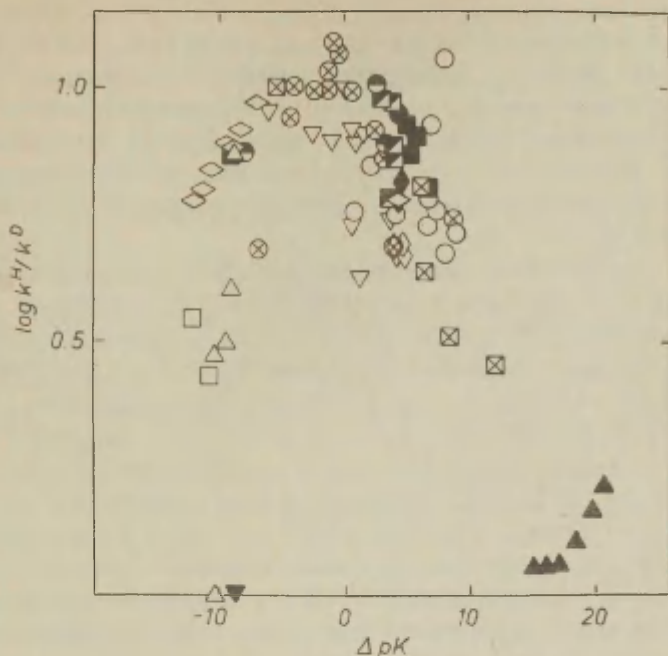


Рис. 5. Зависимость $\lg k^H/k^D$ от ΔpK_a :

◇ для нитроэтана с OH^- в $\text{DMSO-H}_2\text{O}^{1, 10}$; △ для фенилнитрометана с OH^- в $\text{DMF-H}_2\text{O}$, наши данные; □ для фенилнитрометана с OH^- в $\text{DMSO-H}_2\text{O}^{1, 7}$; ▼ для нитроэтана с OH^- в $\text{DMF-H}_2\text{O}^{1}$; ⊗ для фенилнитрометана с разными анионами в H_2O^{4} ; ◇ для 2-нитропропана с F^- в $\text{DMSO-H}_2\text{O}^{22}$; ◆ для нитроэтана с CH_3CO_2^- в $\text{DMSO-H}_2\text{O}^{22}$; ▣ для 2-нитропропана с H_3CO_2^- в $\text{DMSO-H}_2\text{O}^{22}$; ■ для 2-нитропропана с $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$ в $\text{DMSO-H}_2\text{O}^{22}$; ● для нитроэтана с CH_3CO_2^- в ацетонитриле-вода²²; ⊠ для нитрометана с разными основаниями в воде¹⁵; ▲ для 2-метил-3-фенилпропионитрила в $\text{DMSO-CH}_3\text{OH}^{19}$; ○ для 4(4-нитрофенокси-2-бутанона с окситиоланионами, с амином и с цианидом в H_2O^{20} ; ▽ для нитроэтана с разными анионами в воде^{13, 21}; ● для 2-нитропропана с разными анионами в воде¹⁵.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg k_{II}^{H,D}$ для фенилнитрометана (наши данные и данные сообщения 7) и для нитроэтана⁵ от значений функции H_- в смесях ДМСО-Н₂О и ДМФ-Н₂О. В смесях ДМСО-Н₂О наблюдается отклонение от линейности при высоких значениях H_- , нелинейна эта зависимость также и для дейтеро-фенилнитрометана в смесях ДМФ-Н₂О (нелинейность таких зависимостей интерпретируется либо как свидетельство изменений механизма реакции, либо как следствие типа зависимости H_- от $\lg a_{H_2O}$ ¹⁴.

Общеизвестным экспериментальным фактом при переносе протона от карбокислот считается нахождение максимума на зависимости k^H/k^D (или $\lg k^H/k^D$) от разности рКа акцептора протона и карбокислоты вблизи $\Delta pK \approx 0$ (см. например 4, 5, 7, 15 и др.). Разными авторами представлен ряд уравнений для теоретического описания этого феномена¹⁶⁻²⁰. Однако, как было показано нами и авторами статьи²⁰ на основе данных, собранных ими из литературы и измеренных ими (всего 79 точек), отношение k^H/k^D не может быть только функцией свободной энергии реакции. Разброс точек на зависимости в координатах $k^H/k^D - \Delta pK_a$ сильно зависит как от природы акцепторных атомов при фиксированной карбокислоте (смещается также и место локализации максимума), так и от характера сольватации.

На рис. 5 приведена зависимость $\lg k^H/k^D - \Delta pK_a$ с нашими данными с рис. 3 и с данными из статей 13, 15 и 19.

Авторы выражают благодарность профессору В.А. Пальму за интерес к проблемам данной работы.

Литература

1. А.Э. Пихл, Т.П. Кангер, А.И. Тальвик. Реакц. способн. орг. соед., т. 21, вып. 4(76), 447 (1984).
2. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, В.О. Пихл. Реакц. способн. орг. соед., 16, выа. 3(59), 335 (1979).
3. В.О. Пихл, А.Э. Пихл, М.Х. Мийль. Этот журнал, 493 с. соед.

4. J.K. Keefe, N.H. Munderloh, J.C.S. Chem. Comm. 17 (1974).
5. R.P. Bell, B.G. Cox, J. Chem. Soc. (B), 783 (1971).
6. E. Buncl, E.A. Symons, D. Dolman, R. Stewart, Canad. J. Chem., 48, 3354(1970).
7. C.D. Slater, Iau Wai (David) Chan, J. Org. Chem., 43, 2423(1978).
8. F.G. Bordwell, W.J. Boyle, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 3907(1972).
9. K. Bowden, Chem. Rev., 66, 119(1966).
10. R.P. Bell, B.G. Cox, J. Chem. Soc. (B), 194(1970).
11. W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartmess, F.G. Bordwell, F.J. Cornforth, G.E. Drucker, Z. Margolin, R.J. McCallum, G.J. McCollum, N.R. Vanier, J. Am. Chem. Soc., 97, 7006 (1975).
12. K. Bowden, A.F. Cockerill, J. Chem. Soc. (B), 173(1970).
13. J.E. Dixon, T.C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., 92, 905 (1970).
14. E. Buncl, H. Wilson, Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 14, Ed. V. Gold, Academic Press, 133, 1977.
15. R.P. Bell, D.M. Goodall, Proc. Roy. Soc., London, Ser.A, 294, 273(1966).
16. R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 891,(1968).
17. A.D. Cohen, R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 4249(1968).
18. N. BrUniche-Olsen, J. Ulstrup, J.C.S. Faraday Trans. I, 205(1979).
19. L. Melander, N.-O. Bergman, Acta Chem. Scand., 25, 2264 (1971).
20. D.J. Hupe, E.R. Pohl, J. Am. Chem. Soc., 106, 5634(1984).
21. A.И. Тальвик, А.Э. Пихл. Реакц. способн. орг. соед., т. 16, вып. 3(59), 344 (1979).
22. B.G. Cox, A. Gibson, J. Chem. Soc. Perkin II, 1812(1977).

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающей разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin.", после 1975 г. -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

80 коп.